



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en Materiales Poliméricos

“EFECTO DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE LA  
FIBRA DE CARBONO CON NANOHOJUELAS DE  
GRAFENO EN UN MATERIAL COMPUESTO  
JERÁRQUICO-MULTIESCALA, FIBRA DE CARBONO-  
POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD”

Tesis que presenta

Luis Alfonso Ramos Suárez  
Ing. Químico Petrolero

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS  
(MATERIALES POLIMÉRICOS)

Mérida, Yucatán, México

2023

## DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en las secciones de: Materiales y Métodos, Resultados y Discusión de este documento, proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que, a razón de lo anterior, y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y se registrarán, en todo caso, por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley Federal de Protección a la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



---

Luis Alfonso Ramos Suárez



## RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de **Luis Alfonso Ramos Suárez** titulado “**Efecto de la modificación superficial de la fibra de carbono con nanohojuelas de grafeno en un material compuesto jerárquico-multiescala, fibra de carbono-polietileno de alta densidad**”, realizado en la Unidad de Materiales, en la línea de investigación de Materiales Compuestos y Nanomateriales, en el laboratorio de materiales compuestos del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del(a) **Dr. Pedro Jesús Herrera Franco**, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



---

Dra. Cecilia Hernández Zepeda  
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 21 de junio de 2023

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías (CONAHCYT) por la beca otorgada con número CVU 1135349.

Agradezco a mi director de tesis el Dr. Pedro Jesús Herrera Franco, por sus consejos, aportes y discusiones en la realización de esta investigación, a los integrantes de mi comité tutorial, el Dr. Alex Valadez González y el Dr. Emilio Pérez Pacheco, por sus comentarios durante el desarrollo de esta tesis, de igual manera a los revisores el Dr. Aaron Rivas Menchi y al Dr. Mario A. Dzul Cervantes. Un gran agradecimiento al Técnico Académico Javier Cauich Cupul por toda la ayuda brindada con las pruebas y las propiedades mecánicas, y a la I.Q.I. Silvia Beatriz Andrade Canto por su apoyo con el Microscopio Electrónico de Barrido.

Agradezco a mi esposa por los momentos vividos durante este viaje, a mis compañeros de Halliburton Guyana por su soporte los últimos días de este trabajo.

A la fuerza de la naturaleza y aquella toda energía que me permite estar de pie todos los días. A todo aquel ángel presente y a mis antepasados.

***Con amor y dedicatoria de papá  
Camila, Victoria y Valeria.***

CONTENIDO	Pág
LISTA DE TABLAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
CAPITULO 1 ANTECEDENTES	7
1.1. MARCO TEÓRICO	7
1.1.1. Materiales compuestos de matrices termoplásticas	7
1.1.2. Materiales compuestos con matrices de polietileno de alta densidad	9
1.1.3. Materiales compuestos reforzados con fibra de carbono	9
1.1.4. Grafeno en el reforzamiento de materiales compuestos	12
1.1.5. Materiales compuestos con estructura multiescala	13
1.1.6. Estructura química del material multiescala	14
1.1.7. Fabricación de materiales compuestos por termocompresión	17
1.1.8. Control de parámetros durante la fabricación del laminado	19
1.1.9. Consolidación	19
1.1.10. Materiales multiescala con matrices termoplásticas	21
1.1.11. Esfuerzos interfaciales en materiales compuestos multiescala	21
1.2. HIPÓTESIS	23
1.3. OBJETIVO	23
1.3.1. Objetivo general	23
1.3.2. Objetivos específicos	23
CAPITULO 2 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES A FIBRAS DE CARBONO Y DEPÓSITO DE NANOHOJUELAS DE GRAFENO	24
2.1. Materiales	24
2.2. Preparación de las fibras de carbono	24
2.3. Funcionalización de las nanohojuelas de grafeno (nPG)	24
2.4. Depósito de las nanohojuelas de grafeno en las fibras de carbono	24
2.5. Tratamiento superficial de las fibras de carbono (dicumil peróxido/ vinil silano)	27

2.6. Caracterización de los tratamientos superficiales y del depósito de nPG sobre las fibras de carbono	28
2.6.1. Espectroscopía de infrarrojo	28
2.6.2. Microscopía de fuerza atómica	27
2.6.3. Microscopía electrónica de barrido	27
2.7. Resultados y discusión	29
2.7.1. Caracterización por FT-IR de las nanohojuelas de grafito en su forma pristina y señalizadas	29
2.7.2. Caracterización por FT-IR de las fibras de carbono con tratamiento oxidativo y con recubrimiento al 0.1% nPG-Vinil Silano	30
2.7.3. Resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica en el depósito de nPG sobre las fibras de carbono	31
2.7.4. Resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica	33
<b>CAPITULO 3 FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO LAMINADO</b>	
<b>JERÁRQUICO-MULTIESCALA</b>	<b>35</b>
3.1. Arreglo del laminado unidireccional	
3.2. Elaboración de preformas de polietileno de alta densidad (PEAD)	36
3.3. Fabricación del material compuesto por el método de termocompresión	37
3.4. Caracterización mecánica del laminado jerárquico-multiescala	40
3.4.1. Método de digestión para matrices termoplásticas	
40 3.4.2. Cálculo de la fracción del volumen en la fibra	41
3.4.3. Determinación del contenido de espacio vacío en el material compuesto	41
3.4.4. Obtención de probetas para caracterización a tensión	43
3.4.5. Obtención de probetas para caracterización a flexión a cuatro puntos	44
3.4.6. Obtención de probetas para caracterización a cortante	45
3.5. Resultados y discusión	45
3.5.1. Propiedades a tensión del laminado	45
3.5.2. Propiedades de flexión a cuatro puntos del laminado	47
3.5.3. Propiedades cortante del laminado	48
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>51</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>53</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Resultados de rugosidad máxima obtenidos por MFA para los tres tratamientos en las fibras de carbono	34
<b>Tabla 3.1.</b> Valores de densidad empleados en los cálculos	42
<b>Tabla 3.2.</b> Valores de densidad para las tres formulaciones, volumen de refuerzo y contenido de aire	42
<b>Tabla 3.3.</b> Valores del módulo elástico para las tres formulaciones con desviación estándar	46
<b>Tabla 3.4.</b> Resultados para las tres formulaciones con desviación estándar para los ensayos a flexión (Esfuerzo máximo, Módulo elástico y Deformación máxima)	47
<b>Tabla 3.5.</b> Resultados para las tres formulaciones con desviación estándar para los ensayos a cortante a 0° y 90° con respecto a la dirección de las fibras	48

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática del depósito de nanohojuelas de grafeno en la zona interfacial fibra-matriz y esquema de construcción jerárquica del material	5
Figura 1.1. Estructura molecular de las cadenas poliméricas, analogía de monómeros y cadenas de polímeros a serpiente individual y cadenas de serpientes	8
Figura 1.2. Aplicación de materiales compuestos termoplásticos: (a) Vestidura de cajuela GMC; (b) Contenedor de presión; (c) Borde de ataque del avión modelo A380; (d) Madera plástica	8
Figura 1.3. Diagrama esquemático que muestra los dos tipos de arreglos estructurales presentes en la fibra de carbono	10
Figura 1.4. Diagrama esquemático tridimensional de los microdominios estructurales para la fibra de carbono, el eje de la fibra es vertical	10
Figura 1.5. Laminado unidireccional de fibra continua	11
Figura 1.6. Grupos funcionales presentes en la superficie del óxido de grafeno (nPG)	12
Figura 1.7. Esquema representativo de un material compuesto jerárquico multiescala (a) nanopartículas dispersas en la matriz, (b) nanopartículas depositadas en la fibra continua	14
Figura 1.8. Ruta de reacción con grupos epoxi en la estructura basal de las nPG y GLYMO	15
Figura 1.9. Ruta de reacción con grupos hidroxilos en la estructura basal de las nPG y GLYMO	15
Figura 1.10. Ruta de reacción con grupos hidroxilos en la estructura basal de las nPG y las fibras de carbono con el agente de acoplamiento A-172	16
Figura 1.11. Ruta de reacción durante el proceso de termocompresión del laminado	16
Figura 1.12. (a) Vista isométrica del molde para termocompresión con las preformas de un material compuesto unidireccional minimizando la desalineación de fibras y (b) Vista superior del molde inferior y el ensamble de la preforma mostrando la parte sobresaliente de la preforma para su anclaje	18

Figura 1.13. Proceso de difusión controlada durante la aplicación de presión y temperatura en el sistema	19
Figura 1.14. Esquema de Recubrimiento con nanopartículas sobre las fibras tiene la capacidad de mejorar las propiedades intralaminares e interlaminares	22
Figura 2.1. Procedimiento esquematizado de oxidación de la fibra de carbono	25
Figura 2.2. Procedimiento de la funcionalización de las nanohojuelas de grafeno	26
Figura 2.3. Solución de acetona con nanohojuelas de grafeno (0.1% o 0.25 % w/w de nPG con respecto al peso de la fibra b) Fibras de carbono sumergidas en la solución	26
Figura 2.4. (a) Solución de metanol-agua (90/10 w/w) con 1% de vinilo tris (2-metoxi-etoxi) silano (silano A-172) y 0.5% peróxido de dicumilo, ambos respecto al peso de la fibra, (b) control de pH de la solución a 3.5 con ácido acético y c) aplicación de la solución a las fibras de carbono modificadas	27
Figura 2.5. Espectros FITR de nanohojuelas de grafeno. (a) Prístino, (b) Grafeno con agente de acoplamiento Z6040	29
Figura 2.6. Espectros FT-IR de las fibras de carbono. (a) Solo tratamiento oxidativo, (b) Con 0.1%Npg-Vinil Silano	31
Figura 2.7. MEB realizado a las fibras antes del laminado, (a) con tratamiento $H_2SO_4/HNO_3$ (b) con 0.1%nPG, (c) con 0.25% Npg	32
Figura 2.8. Topografía de FMA de (a) Fibra de carbono con tratamiento ácido, (b) Fibra de carbono con 0.1nPG y (c) Fibra de carbono con 0.25%nPG	33
Figura 3.1. Ensamble del material compuesto, a) arreglo para un laminado de $\pm 2$ mm, b) arreglo para un laminado de $\pm 3$ mm.	35
Figura 3.2. Molde empleado en la fabricación de placas PEAD, b) Molde listo con los pellets PEAD para la termocompresión y c) Proceso de termocompresión en la prensa hidráulica	36
Figura 3.3. Corte de láminas de PEAD en medidas de largo (25 cm) y ancho (12.5 cm) para poder adaptarse al molde del material compuesto	37
Figura 3.4. Sistema empleado en la elaboración del laminado, a) Prensa con bomba hidráulica b) molde rectangular con cableado para módulos de resistencia	37

Figura 3.5. Ciclo de consolidación que se llevó a cabo en la fabricación de material laminado	38
Figura 3.6. a) Molde con espaciadores de aluminio, b) Material compuesto después del moldeo por termocompresión c) Placas obtenidas en medidas de 25 cm (largo) x 12.5 cm (ancho)	39
Figura 3.7. Solución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno oxidando el material compuesto y b) fibra de carbono obtenida después del lavado y secado	40
Figura 3.8. Probetas para ensayo a tensión. a) probetas obtenidas y b) equipo de corte diamante	43
Figura 3.9. Probetas para ensayo a flexión a cuatro puntos	44
Figura 3.10. Probetas para ensayo a cortante, (a) Orientación de las fibras con respecto al plano de carga con medidas y (b) Probeta a cortante con muesca a 45°	45
Figura 3.11. Ensayo a tensión del laminado con fibras en la dirección de carga aplicada Curva esfuerzo-deformación	46
Figura 3.12. Ensayo a flexión del laminado para tres formulaciones	48
Figura 3.13. Ensayo a cortante del laminado para tres formulaciones a 0° con respecto a la dirección de las fibras	49
Figura 3.14. Ensayo a cortante del laminado para tres formulaciones a 90° con respecto a la dirección de las fibras	49
Figura 3.15. Ensayo a cortante del laminado a 90° con respecto a la dirección de las fibras y (b) Falla presentada durante el ensayo a cortante a 90°	50

## RESUMEN

En este trabajo se estudió la incorporación de nanohojuelas de grafeno en la zona interfacial de la fibra de carbono y una matriz polimérica de polietileno de alta densidad, con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos termoplásticos jerárquicos y multiescala. Se han reportado diversos trabajos donde se estudia la incorporación de nanohojuelas de grafeno a las fibras de carbono usando una matriz de resina termofija. Sin embargo, se tiene poco conocimiento de trabajos realizados con matrices termoplásticas.

Para estudiar el efecto de la modificación superficial de la fibra de carbono con la inclusión de nanohojuelas de grafeno en el material jerárquico-multiescala, se removi6 el sizing comercial de las fibras a través de un método oxidativo, el depósito de las nanohojuelas de grafeno previamente funcionalizadas se realizó a través de un método "bottom up" por solución en dos concentraciones 0.1% nPG y 0.25% nPG esto con respecto al peso de las fibras, en un segundo tratamiento superficial se incorporó un agente de acoplamiento vinil silano y per6xido de dicumilo como catalizador. En la caracterización fisicoquímica con FT-IR se confirmaron los enlaces presentes en la fibra y con estudios de microscopia electrónica de barrido "MEB" el depósito de las nanohojuelas de grafeno, también se observaron cambios en la rugosidad de las fibras usando la técnica de microscopia de fuerza at6mica (MFA). El material compuesto se fabric6 por el método de termocompresión usando un ciclo de consolidación con una presi6n de hasta 3000 psi y una temperatura m6xima de 185°C, en la fabricaci6n con 4 l6minas de polietileno de alta densidad y 3 capas de fibra de carbono se obtuvo un laminado con un espesor de  $\pm 2$  mm para elaborar las probetas de los ensayos de tensi6n usando la norma ASTM D3039 y para flexi6n ASTM D6272, para el ensayo a cortante bajo la norma ASTM D5379 el laminado consisti6 en 7 l6minas de polietileno de alta densidad y 6 de fibra de carbono con un espesor de  $\pm 3$  mm, todos con un arreglo unidireccional a cero grados. La medici6n de la fracci6n de volumen del material se determin6 por medio de la digesti6n química de la matriz usando la norma ASTM D3171 para matrices termoplásticas. El porcentaje volumen de fibra es de hasta 40%. Se tomo como base para los resultados de los ensayos mecánicos la formulaci6n de tratamiento solo ácido y se obtuvo una mejora en el m6dulo elástico a tensi6n para la formulaci6n de 0.1% nPG de hasta 38%, la resistencia a la flexi6n aumento un 25%, y para el ensayo de cortante se tienen mejoras de hasta un 31% en direcciones de carga a  $0^0$  y  $90^0$  respecto a la orientaci6n de las fibras. Por lo anterior la formulaci6n de 0.1% nPG es la que presenta un mejor rendimiento mecánico.

## ABSTRACT

In this work, the incorporation of graphene nanoplatelets in the interfacial zone of carbon fiber and a high-density polyethylene polymeric matrix was studied, to improve the mechanical properties of hierarchical and multiscale thermoplastic composite materials. Several works about the incorporation of graphene nanoplatelets into the carbon fibers using a thermosetting resin matrix have been reported, however, there is little knowledge of research carried out with thermoplastic matrices.

To study the effect of the surface modification of the carbon fiber with the inclusion of graphene nanoplatelets on the behavior of the hierarchical-multiscale material, the commercial sizing of the fibers was removed through an oxidative method. The deposition of the graphene nanoplatelets previously functionalized was carried out through a "bottom up" method by solution in two concentrations 0.1% nPG and 0.25% nPG with respect to the weight of the fibers. In a second surface treatment a vinyl silane coupling agent and dicumyl peroxide were incorporated as a catalyst. In the physicochemical characterization with FT-IR the chemical bonds present on the fiber were confirmed and with the scanning electron microscopy "SEM" the deposit of the graphene nanoplatelets was confirmed. The changes in the roughness of the fibers were also observed using the atomic force microscopy technique (AFM). The composite material was manufactured by the thermocompression method using a consolidation cycle with a pressure up to 3000 psi and a maximum temperature of 185°C, a fabric with 4 sheets of high-density polyethylene and 3 layers of carbon fiber the laminate with a thickness of  $\pm 2$  mm was obtained to prepare both the tensile test specimens using the ASTM D3039 standard and for bending ASTM D6272, for the shear test under the ASTM D5379 standard, the laminate consisted of 7 polyethylene sheets. high density and 6 carbon fiber with a thickness of  $\pm 3$  mm, all with a unidirectional arrangement at  $0^\circ$ . Measurement of the fiber volume fraction was determined by chemical digestion of the matrix with the norm ASTM D3171 for thermoplastic matrices. The fiber volume percentage is up to 40%. The primary formulation with acid treatment is the basis to compare the results during the mechanical tests, up to 38% of improvement in the elastic modulus during tension was obtained for the 0.1% nPG, the flexural resistance increased by 25%, and for the shear test the values increased up to 31% in load directions at  $0^\circ$  and  $90^\circ$  with respect to the orientation of the fibers. Therefore, the 0.1% nPG formulation is the one with the best mechanical performance.

## INTRODUCCIÓN

Los materiales compuestos son materiales multifase, obtenidos a través de la combinación de diferentes materiales con el fin de alcanzar propiedades que no pueden obtenerse de los componentes individuales. Un ejemplo de estos materiales son los compuestos de matriz polimérica reforzados con fibras continuas de carbono [1]. A menudo, estos materiales están hechos de láminas apiladas en diferentes orientaciones, diseñados así para obtener una resistencia y rigidez en la dirección deseada. Estos pueden llegar a contener hasta un 60-70% de volumen de fibras cuando se fabrican con resinas termofijas y para el caso de las resinas termoplásticas, se ha logrado obtener porcentajes de un 30-70% a través de los métodos continuos. Con éstos se ha confirmado una mayor uniformidad y distribución para altos volúmenes de fibra. Otra característica de las fibras continuas son sus valores altos de razón de aspecto, la cual se define como el cociente entre la longitud de la fibra con respecto a su diámetro ( $l/d$ ) [2,3].

La matriz polimérica es la fase continua y su papel es vital en el comportamiento del material compuesto, protegiendo a la fibra, actuando como medio de transferencia de esfuerzos (matriz-refuerzo) y en algunos casos aliviando la fractura frágil, produciendo caminos alternos en el crecimiento de grietas [4]. Los materiales fibrorreforzados de matriz polimérica termoplástica son mucho más difíciles de procesar, principalmente por la dificultad de humedecer la superficie de la fibra con un líquido termoplástico, altamente viscoso y con rangos de viscosidad de  $10^4$  - $10^6$  cP. Cuando las fibras continuas son incorporadas a las resinas termofijas y están en su forma de pre-polímero sin curado, alcanzan un rango de viscosidad de 50-1000 cP. Los materiales fibrorreforzados con matriz termoplástica ofrecen otras ventajas sobre los materiales reforzados de matriz termofija, tales como altas tasas de producción, mayor resistencia a la fractura, larga vida útil y reciclabilidad.

Diferentes procesos para la incorporación de las fibras en matrices poliméricas termoplásticas se han desarrollado y ya son comercialmente usados. Los materiales compuestos con matriz termoplástica también ofrecen beneficios en aplicaciones industriales, pues los costos son menores y se tienen mayores volúmenes de producción. Asimismo, en el caso de las matrices termofijas, se tiene la desventaja de que su tiempo de vida útil de almacenamiento es menor, así como un tiempo requerido de reacción durante el curado. En contraste, las matrices

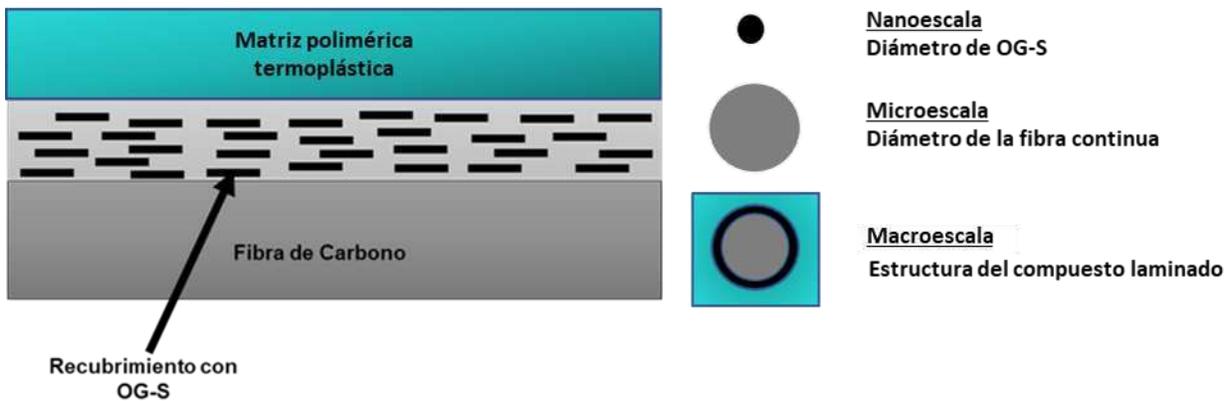
termoplásticas son manejables a temperatura ambiente y generalmente no requieren de un proceso de polimerización [5,14]. Los materiales compuestos de polietileno reforzado con fibras de carbono han ganado mayor lugar en años recientes en la industria automotriz, aeroespacial y de construcción, debido a su alta resistencia química y de corrosión, llegando a reemplazar en muchas aplicaciones a materiales metálicos pesados. Pearson *et al*, estudiaron los diferentes mecanismos de adhesión fibra-matriz en un material compuesto de polietileno de alta densidad reforzado con fibras de carbono, incorporando un recubrimiento comercial de anhídrido maleico sobre la superficie de las fibras. Los resultados mostraron una baja adhesión y pobre resistencia a esfuerzos de corte interfacial, sin hallar un buen control de las propiedades mecánicas del material [6]. Otro punto importante en el desempeño del material compuesto, especialmente en la falla, es la naturaleza heterogénea del material a micro/meso escala [4].

La modificación superficial de las fibras de carbono para mejorar las interacciones interfaciales entre la fibra y la matriz, se han estudiado ampliamente y uno de los métodos propuestos es el oxidativo [7]. En esta investigación se enfatiza la necesidad de realizar un correcto tratamiento superficial a las fibras de carbono, así como la incorporación de nanohojuelas de grafeno, que por sus excelentes propiedades físicas y mecánicas ofrecen una alternativa muy atractiva ya que aún a porcentajes de concentración bajos, puedan formar una mayor área superficial. Este tipo de nanoestructuras, conducen al incremento de área superficial en la fibra, logrando así un mayor amarre mecánico, así como una mejora en la transferencia de esfuerzos interfaciales debido a que producen una alta rigidez en la interfase, además de los efectos específicos al nivel nano escala como la energía superficial que también es posible de modificar, de tal manera que, la energía superficial de la fibra sea mayor que la energía superficial de la matriz [3,7].

La nanohojuela de grafeno es alótropo del carbono típico utilizado como nano refuerzo para la modificación superficial de las fibras de carbono y construir una estructura multiescala. Sus excelentes propiedades intrínsecas pueden contribuir a mejorar significativamente la humectabilidad de la superficie de la fibra y la resistencia al corte interfacial a través de la conexión de la matriz con la fibra de carbono y actuando como un intermedio entre ambos. Esto es posible, debido a los sitios reactivos que se crean durante el depósito de nanohojuelas de grafeno en la fibra y que pueden formar un enlace químico con la matriz [8]. También se ha encontrado que los materiales compuestos con nanohojuelas de grafeno y un agente de

acoplamiento de tipo silano, pueden mostrar incrementos de un 69% y 16% en la resistencia interfacial de corte y la resistencia interlaminar, con tan solo 0.5% de nanohojuelas de grafeno silanizado "OG-S" depositado en la fibra de carbono [9]. Arcos-Alomía et al., estudiaron el efecto de la modificación superficial de fibras de carbono en un material compuesto multiescala de resina epóxica, incorporando dos diferentes concentraciones de 0.1% y 0.25% de nanohojuelas de grafeno funcionalizadas y un agente de acoplamiento tipo silano. Los resultados mostraron una mejora del 13.8% en la resistencia a la tensión, mientras que para la resistencia al corte un incremento del 11.89% [10].

Este nuevo concepto de material multiescala (ver Figura 1), en el que se realiza el depósito de nanohojuelas de grafeno sobre la superficie de la fibra para mejorar las propiedades de adhesión en un material compuesto de matriz polimérica, ya ha sido aplicado anteriormente en la fabricación de un compuesto de resina termoplástica como el nylon-6, a bajos porcentajes de concentración y con un buen control en las propiedades mecánicas del material [11]. Se promueve de esta manera la formación de una estructura interfacial cristalina sobre la superficie de la fibra de refuerzo, y se mejora la adherencia entre la matriz y la fibra [12]. Este tipo de materiales, con sus mejoras en el rendimiento mecánico, muestran un alto potencial para ser aplicados en la industria aeroespacial y automotriz [13].



**Figura 1.** Representación esquemática del depósito de nanohojuelas de grafeno en la zona interfacial fibra-matriz y esquema de construcción jerárquica del material.

Teniendo en cuenta las referencias anteriores, y concluyendo que los tratamientos superficiales con depósitos de nanohojuelas de grafeno sobre la superficie de la fibra pueden mejorar las propiedades físico-mecánicas, así como la adherencia de los materiales compuestos jerárquicos y multiescala con matrices termoplásticas. En este trabajo se explica como se lleva a cabo el anclaje de nanohojuelas de grafeno sobre las fibras de carbono, en porcentajes de 0.1% y 0.25% y el efecto de las interacciones interfaciales debido a las modificaciones superficiales en un material compuesto multiescala de matriz termoplástica polietileno de alta densidad (PEAD).

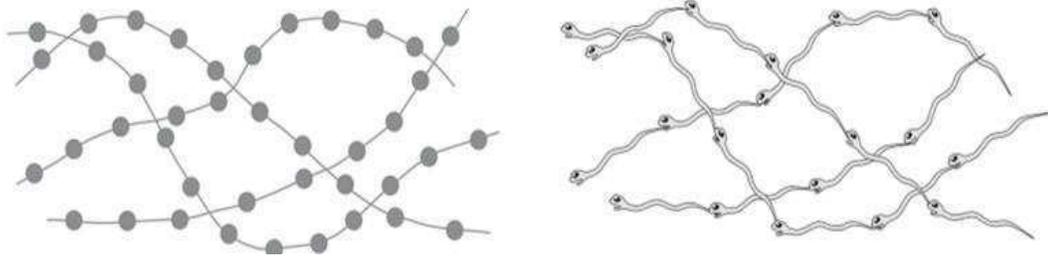
# CAPITULO 1

## ANTECEDENTES

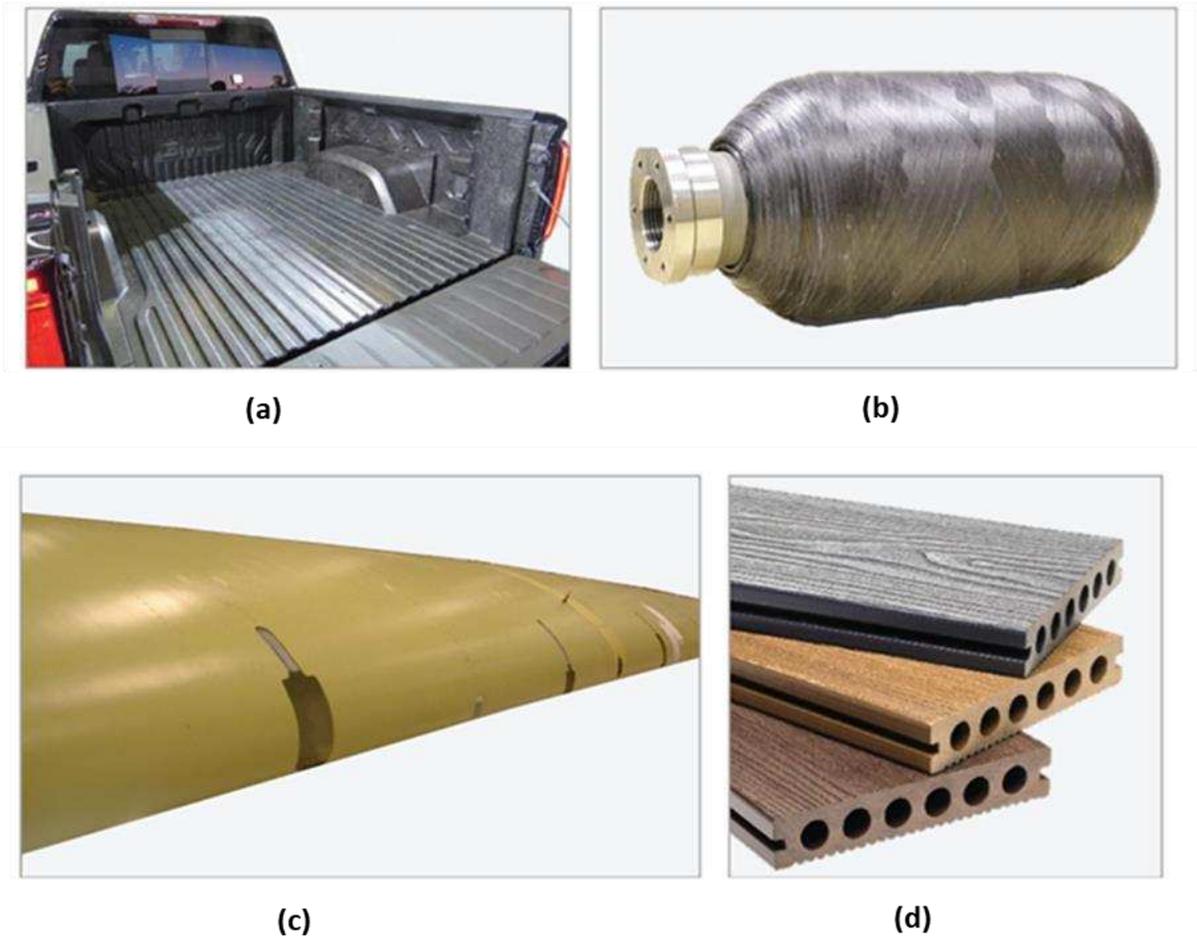
### 1.1. MARCO TEÓRICO

#### 1.1.1. Materiales compuestos de matrices termoplásticas

Una de las categorías de los materiales compuestos son los materiales compuestos poliméricos. Los materiales compuestos de matrices termoplásticas generalmente poseen una alta resistencia a la tensión y alto módulo elástico, a un bajo costo, y representan un 90% del volumen total de los materiales compuestos producidos en el mercado. En los materiales compuestos de matriz termoplástica, la matriz es un polímero que consiste en unidades repetitivas llamadas monómeros constituidos de elementos ligeros como el hidrógeno, carbono o nitrógeno. Por lo anterior, se caracterizan por presentar una baja densidad, típicamente en un rango de 0.9-1.5 g/cm<sup>3</sup>. Los materiales termoplásticos, consisten en series moleculares de cadenas que no están entrecruzadas. Una analogía en la estructura de los materiales termoplásticos es una serie de cadenas de serpientes, formada por una serpiente que sostiene la cola de otra serpiente (Figura 1.1), las cuales tienen la libertad de deslizarse y pasar una a la otra cuando se aplica calor o una carga al material. Esto también permite que puedan ser recalentados y reciclados con facilidad. Su estructura única, resulta en una mejora en la tenacidad del material comparado con los materiales termofijos y, además, los materiales termoplásticos generalmente no requieren un proceso de polimerización y son estables a temperatura ambiente. En los materiales termofijos, por el contrario, se requiere invertir en un tiempo de reacción durante su fabricación, disminuyendo su tasa de producción y teniendo en cuenta el tiempo de vida útil de almacenamiento del material. Las ventajas de los materiales compuestos termoplásticos han llevado al incremento de su uso en una gran variedad de sectores industriales, como el de energía, el de la construcción, el de la aviación, el automotriz y el de equipos eléctricos (ver Figura 1.2) [14].



**Figura 1.1.** Estructura molecular de las cadenas poliméricas, analogía de monómeros y cadenas de polímeros a serpiente individual y cadenas de serpientes [14]



**Figura 1.2.** Aplicación de materiales compuestos termoplásticos: (a) Vestidura de cajuela GMC; (b) Contenedor de presión; (c) Borde de ataque del avión modelo A380; (d) Madera plástica [14].

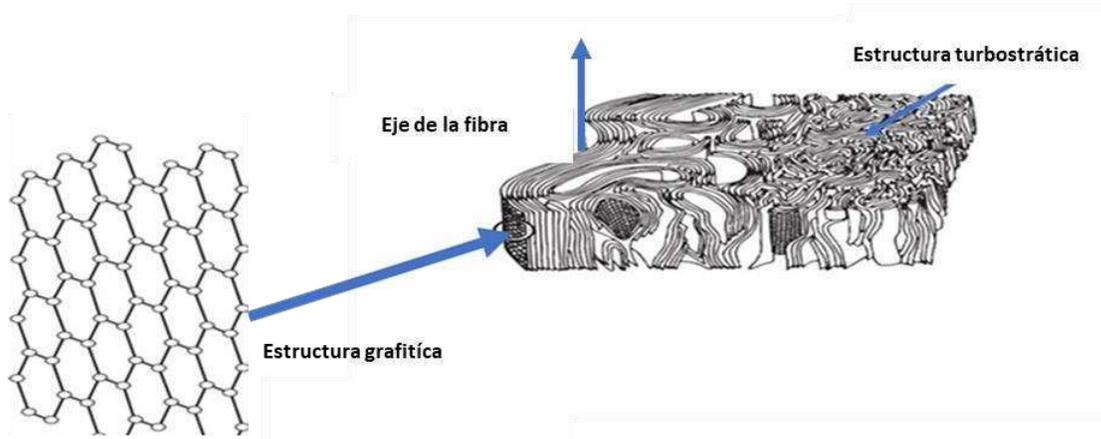
### **1.1.2. Materiales compuestos con matrices de polietileno de alta densidad**

El polietileno de alta densidad PEAD, inventado por Karl Ziegler y Erhard Holzkamp, en 1953, es un polímero lineal, el cual puede contener más de 1000 grupos  $\text{CH}_2$   $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_n$ . El PEAD es además semicristalino, con muy pocas regiones amorfas y se puede considerar básicamente como cristalino con pequeñas imperfecciones uniformemente distribuidas. El PEAD, es un polímero lineal y puede formar un sólido con porcentajes de cristalinidad que van desde el 60 al 80%, su comportamiento durante la fusión es similar al polietileno de ultra alto peso molecular “UHMWPE” por sus siglas de inglés. El PEAD, también se comporta como un sólido vítreo por debajo de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), de tal manera que, incrementando la temperatura por arriba de la  $T_g$ , su comportamiento estructural irá de un sólido elástico a un estado elastomérico [15]. El PEAD, puede ser utilizado en más aplicaciones estructurales si se pueden mejorar sus propiedades mecánicas. Para esto, se han fabricado materiales compuestos con matriz PEAD y refuerzos como la fibra de carbono, que mejoran su rigidez y resistencia, aunque desafortunadamente la resistencia al impacto se ve reducida en estos materiales [16].

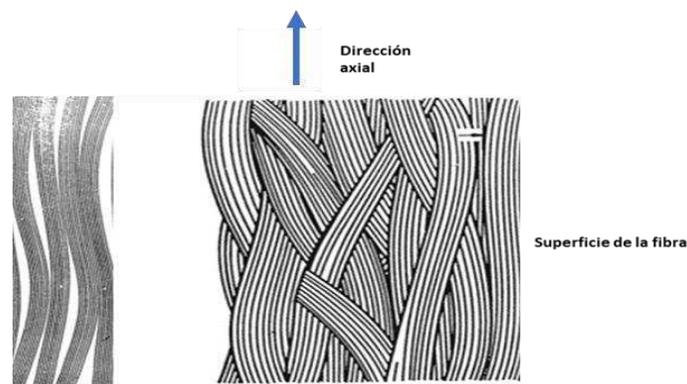
### **1.1.3. Materiales compuestos reforzados con fibra de carbono**

Las fibras de carbono, también llamadas fibras de grafito son fibras ligeras y fuertes con una excelente resistencia química. Estas dominan el mercado aeroespacial. Poseen un diámetro promedio entre 5–10 $\mu\text{m}$  y sus propiedades mecánicas están determinadas por la configuración atómica de las cadenas de carbono y sus conexiones, las cuales son similares a la estructura del cristal grafito. Sin embargo, dependiendo del precursor del cual las fibras estén hechas y el tratamiento térmico, se pueden presentar diferentes arreglos estructurales de estas láminas de grafeno (Figura 1.3). Cuando hablamos de fibras de grafito, el laminado de grafito asume una estructura ordenada (los planos son paralelos unos a otros), presentando enlaces débiles de Van der Waals. También se puede presentar una estructura más desordenada resultante del proceso de fabricación, en esta, las láminas de grafeno adoptan una estructura doblada al azar, inclinada y arrugada, a esto se le conoce como turbostrático. También se han sintetizado fibras híbridas (grafito-turbostráticas), compuestas por ambas regiones estructurales. Las estructuras grafiticas presentan típicamente un mayor módulo elástico que las turbostráticas, mientras que las turbostráticas tienden a ser mucho

más resistentes. Además, los valores en las propiedades de resistencia y el módulo elástico son mayores al eje paralelo de la fibra (longitudinal) que al plano perpendicular (dirección radial o transversal) [17,18,19]. Diefendrof et al, observaron los micro dominios de la estructura de la fibra de carbono en tres dimensiones, estos micro dominios mostraron una mayor orientación de la fibra cercana a la superficie en comparación con aquellos cercanos al centro de la fibra (Figura 1.4) [19].



**Figura 1.3.** Diagrama esquemático que muestra los dos tipos de arreglos estructurales presentes en la fibra de carbono [19].

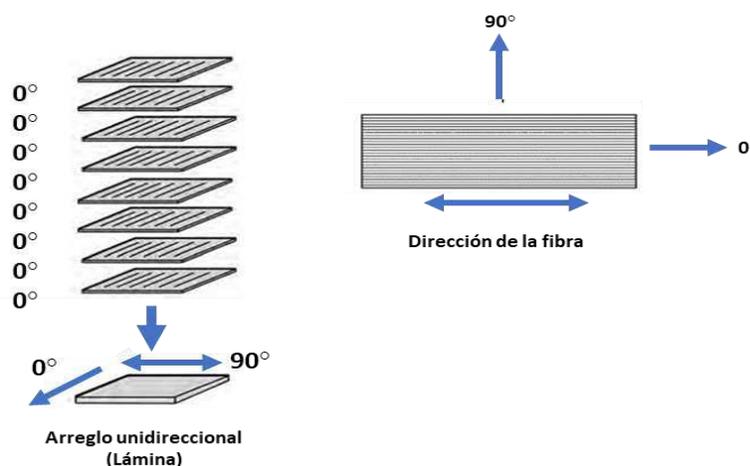


**Figura 1.4.** Diagrama esquemático tridimensional de los micro dominios estructurales para la fibra de carbono, el eje de la fibra es vertical [19].

La temperatura operativa de la fibra de carbono varía entre 315°C a los 573°C [35]. Pero el material compuesto reforzado con las fibras estará limitado por la temperatura operativa de la matriz. En nuestro caso, un material compuesto, diseñado con una matriz polimérica PEAD con un punto de ablandamiento que ronda los 60°C [20].

Las fibras de carbono, más rígidas que las fibras de vidrio, mejoran las características de fatiga en el material compuesto, reduciendo la deformación en la matriz polimérica bajo la influencia de una carga aplicada [21]. De manera general, cualquier polímero termoplástico que sea procesable por fusión, es una matriz candidata adecuada para los materiales compuestos reforzados con fibra de carbono [22].

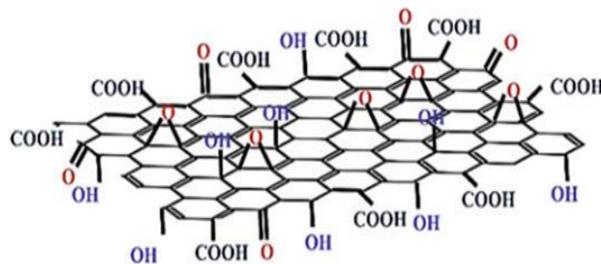
De forma general, los materiales compuestos de fibras continuas serán rígidos y resistentes a lo largo del eje de la fibra, presentando mayores valores de razón de aspecto ( $l/d$ ). Cuando existe una sola lámina o varias de estas apiladas en la misma dirección, el lay-up recibe el nombre de lámina. Como una subclase en el diseño de materiales compuestos se les conoce como materiales anisotrópicos, donde las cargas aplicadas que no son paralelas al eje de la fibra producen esfuerzos normales y cortantes. La fracción de volumen de la fibra que pueden alcanzar llega hasta un 65%. Algunas de las ventajas de este tipo de ensambles es su alta rigidez, la transmisión de esfuerzos es continua a lo largo de la fibra, además se tiene muy poco desperdicio de material durante su fabricación (ver figura 1.5) [2,23].



**Figura 1.5.** Laminado unidireccional de fibra continua [2].

#### 1.1.4. Grafeno en el reforzamiento de materiales compuestos

El grafeno es el miembro de los nanocarbonos más nuevo y es una lámina única de grafito, compuesto de enlaces de carbono  $Sp^2$  en una estructura hexagonal. Estos enlaces son extremadamente fuertes, flexibles y permite a las hojuelas flexionarse. Dos características del grafeno lo hacen un material excepcional. El primero es el orden perfecto encontrado en sus capas, pues no existen defectos atómicos ni vacantes para enlazarse, además, estas capas son extremadamente puras pues solo están presentes átomos de carbono. La segunda característica se refiere a los electrones que no están enlazados, pues a temperatura ambiente se mueven mucho más rápido que los electrones conductores presentes en los metales ordinarios o materiales semiconductores. En términos de sus propiedades, es el material más fuerte que existe ( $\sim 130$  GPa) y el mejor conductor térmico ( $\sim 5000$  W/m  $\cdot$  K). Además, es transparente, químicamente inerte y tiene un módulo de elasticidad comparable a otros nanocarbonos ( $\sim 1$  TPa) [18]. El óxido de grafeno (nPG) pertenece a la misma familia del grafito y en ocasiones es llamado grafeno solamente, sin embargo, existe una diferencia en el número de láminas que conforman la estructura, ya que este último se compone de una sola lámina resultado del proceso de exfoliación [24]. Generalmente el oxígeno está presente en el plano basal del nPG formando grupos funcionales hidroxilos, carboxilos y carbonilos (Figura 1.6) [25].



**Figura 1.6.** Grupos funcionales presentes en la superficie del óxido de grafeno (nPG) [25].

Cuando el grafeno es dispersado y distribuido en una matriz polimérica de manera adecuada, el resultado es un material nanocompuesto con mejores propiedades mecánicas, incluyendo las eléctricas, las térmicas, la de barrera en líquidos y gases, y las mecánicas como la resistencia a la abrasión y al desgaste. Diferentes terminologías pueden ser adoptadas en la literatura, dependiendo del espesor de las hojuelas, el término “nanografeno” es frecuentemente usado en rangos de espesor que van de los 20 a los 100nm y el término “nanohojuelas de grafeno” es usado cuando el espesor de las hojuelas ronda en valores

menores a los 10nm. Como consecuencia poseen altos valores de área superficial y de razón de aspecto [26].

El uso de nanohojuelas de grafeno, mejora de manera general el desempeño en un material compuesto de matriz polimérica PEAD. En este campo, las nanohojuelas de grafeno destacan por su conformación estructural y bajo costo con los materiales arcillosos, pero con un mayor desempeño mecánico, térmico y eléctrico [27]. No es muy común encontrar en la literatura, reportes de trabajos con poliolefinas como el PEAD mezclados con nanohojuelas de grafeno, pues es un reto llevar a cabo la dispersión del grafeno en una matriz no polar. Esto es debido a la presencia de fuerzas de Van der Waals y las fuertes interacciones  $\pi$ - $\pi$ , las capas de grafeno presentan una gran área superficial, lo que genera aglomeraciones y apilamientos dentro de la matriz [28,29,30]. El concepto de material multiescala, en el que se deposita el nanorefuerzo a la fibra para reforzar el material compuesto de matriz termoplástica, es una alternativa ante la presencia de los efectos de aglomeración y apilamiento del nanorefuerzo sobre la matriz polimérica [31].

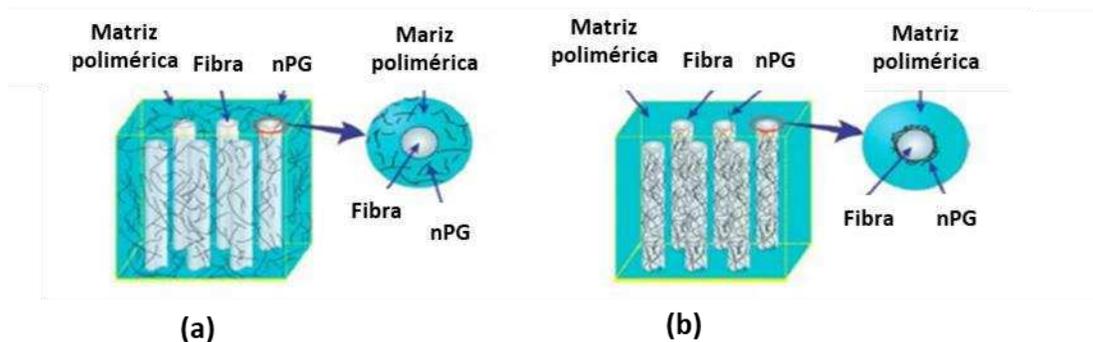
#### **1.1.5. Materiales compuestos con estructura multiescala**

Los materiales multiescala, son comúnmente fabricados por la introducción de nanopartículas dentro de la resina polimérica, para después ser consolidados en un molde con un macro refuerzo como las fibras de vidrio o de carbono. En algunos casos, las nanopartículas son injertadas directamente a las fibras de carbono y la resina es introducida a los refuerzos multiescala (ver figura 1.7) [32].

Los macro refuerzos como las fibras reciben las cargas dentro del plano, mientras que los nanorefuerzos afectan principalmente las propiedades de espesor en el material compuesto. La incorporación de nanopartículas ha demostrado una notable mejora en las propiedades de tensión y flexión en los materiales compuestos. Sin embargo, su principal limitante estriba en la escalabilidad de un proyecto de este tipo y las limitaciones del método de fabricación [33]. Cuando se introducen nanopartículas en un material compuesto de fibras continuas, algunas de las preguntas que se nos deben venir a la mente para el diseño y manufactura del material son:

1. ¿Dónde colocar las nanopartículas para verdaderamente usar sus propiedades? (Localización).

2. ¿Cómo introducir estas nanopartículas (Métodos)?
3. La factibilidad, costos, así como la compatibilidad entre los compuestos jerárquicos seleccionados y los métodos de manufactura que actualmente existen en el mercado (Escalabilidad).



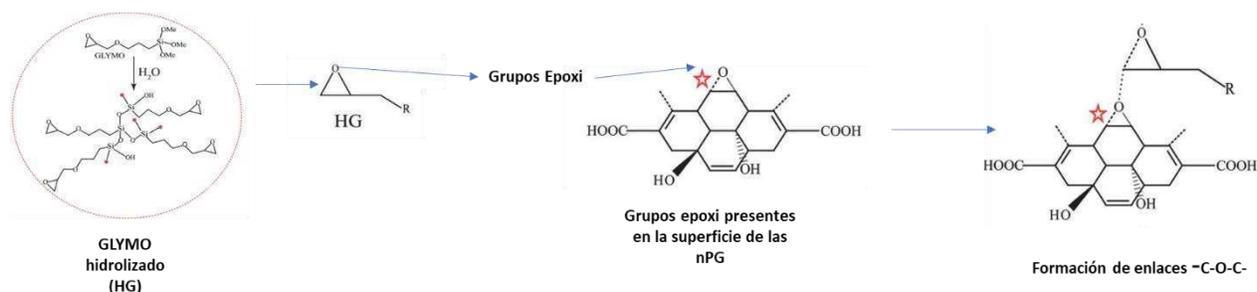
**Figura 1.7.** Esquema representativo de un material compuesto jerárquico multiescala, (a) nanopartículas dispersas en la matriz y (b) nanopartículas depositadas en la fibra continua [32].

Los materiales compuestos fibrorreforzados poseen excelentes propiedades dentro del plano debido al reforzamiento continuo de las fibras, sin embargo, poseen un rendimiento pobre en las propiedades mecánicas fuera del plano en el laminado. Esto trae como consecuencia que, dentro de las principales propiedades seleccionadas para la mejora en el rendimiento de los materiales, se encuentren la tenacidad a la fractura interlaminar y la resistencia al corte interlaminar. Es por eso por lo que los investigadores han explorado rutas para injertar de manera directa las nanopartículas de carbono en la superficie de la fibra de reforzamiento, en lugar de ser mezcladas en la resina. Este tipo de métodos se les conoce como “Bottom-Up” y su objetivo no es solamente mejorar las propiedades en el material mencionadas anteriormente, si no también, obtener un mejor control en el depósito de las nanopartículas y su localización en el material compuesto [33].

#### 1.1.6. Estructura química del material multiescala

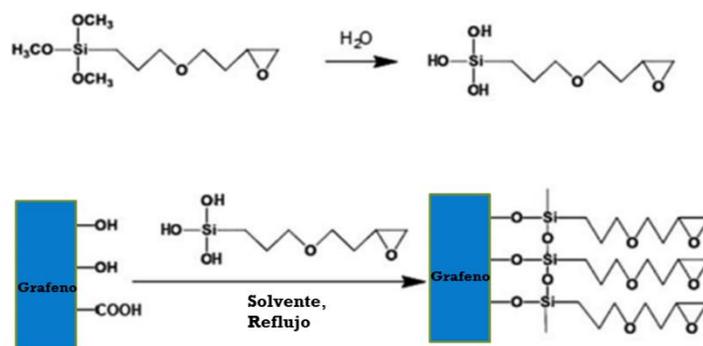
Para mejorar la dispersión e interacción entre las nanohojuelas de óxido de grafeno nPG con el macrorefuerzo (fibra de carbono) y la matriz polimérica del material multiescala, es posible hacer

uso de un agente de acoplamiento organosilano tal como el 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO por sus siglas en ingles), los grupos epoxi que contiene el GLYMO con los grupos epoxi que se encuentran en la superficie del óxido de grafeno pueden reaccionar y formar enlaces éter -C-O-C- (ver figura 1.8) [34,35,36].



**Figura 1.8.** Ruta de reacción con grupos epoxi en la estructura basal de las nPG y GLYMO [35].

Además, la hidrólisis de los grupos  $-OCH_3-$  promueve la formación de grupos silanol  $-Si-OH-$  que pueden reaccionar también con los grupos  $-OH-$  presentes en la estructura basal de las nano hojuelas de grafeno, por otro lado, este tipo de tratamientos reduce la hidrofobicidad de las nPG haciendo más compatible la superficie de la fibra con una matriz polimérica hidrofóbica como el PEAD (ver figura 1.9) [34,37].



**Figura 1.9.** Ruta de reacción con grupos hidroxilos en la estructura basal de las nPG y GLYMO [37].

Un segundo proceso de hidrólisis se lleva a cabo cuando se prepara la solución con el agente de acoplamiento vinilo tris (2-metoxi-etoxi) silano (silano A-172) [38], esto también promueve



De esta manera la ligadura con los grupos  $-H_2C=CH-Si-$  presentes en las reacciones observadas en las figuras 1.9 y 1.10 puede llevarse a cabo. Sin embargo, otro tipo de reacciones pueden presentarse tales como la incisión de la cadena y el entrecruzamiento directo de las cadenas de polietileno, es decir este radical puede realizar una incisión a la cadena creando una cadena de polietileno insaturado el cual puede enlazarse con otro mismo radical y es que este tipo de entrecruzamiento puede dar por terminada la reacción [39].

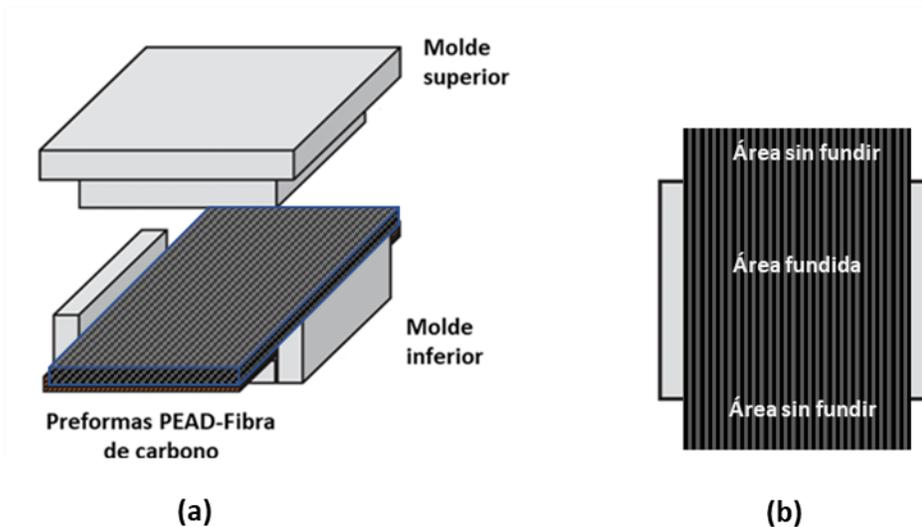
#### **1.1.7. Fabricación de materiales compuestos por termocompresión**

El moldeo por termocompresión es un proceso de fabricación de los materiales compuestos normalmente usado para producir grandes volúmenes de partes como en la industria automotriz (de 4 a 30 partes por hora). A través de este método se pueden realizar laminados de fibras continuas en un molde de dos piezas, los cuales son calentados hasta alcanzar la temperatura de fusión de la matriz polimérica y aplicando la presión necesaria para realizar la difusión de la resina sobre la fibra [40,41]. Este método ha sido usado anteriormente con matrices termoplásticas altamente viscosas como el poli-éter-éter-sulfona (PEEK), en el diseño de materiales multiescala laminados reforzados con óxido de grafeno [42].

#### **1.1.8. Control de parámetros durante la fabricación del laminado**

Una de las ventajas de usar una matriz termoplástica sobre las termofijas es que no requieren de un proceso de curado, solo se necesita la aplicación de calor y presión para su procesamiento. A pesar de esto, el problema que enfrentan las matrices termoplásticas fundidas es que son altamente viscosas, haciendo más difícil impregnar el laminado de fibras. La buena alineación de las fibras, orientación y nivel de aire atrapado en el material durante el proceso de termocompresión, definirán el desempeño mecánico de nuestro material. El mecanismo fundamental que influye tanto en la impregnación como el mojado de las fibras en un tejido uniaxial con la resina y como subsecuente la consolidación del laminado libre de burbujas de aire, es la permeabilidad anisotrópica del tejido. Se entiende como el lavado de fibras, al efecto de desalineación y desplazamiento que ocurre por el movimiento causado durante el flujo de la resina termoplástica. Esto es importante considerarlo en el proceso de fabricación ya que cuando se realizan los ensayos mecánicos en una alineación con fibras a un ángulo distinto de  $0^\circ$ , el material presentará una resistencia y un módulo elástico menores. Para minimizar este efecto, se debe tener especial cuidado con los parámetros de presión y

temperatura, de tal manera que se eviten movimientos de las fibras. Al fabricar el material compuesto, se deben colocar las preformas de tal manera que tengan el mismo ancho que la cavidad del diseño del molde, mientras que la longitud será mayor en la dirección de las fibras (ver figura 1.12). Cuando se calienta el molde por arriba de la temperatura de fusión del PEAD, la matriz de la preforma que se encuentra apilada dentro de los moldes se fundirá, pero la parte de la preforma que sobresale del molde se mantendrá por debajo de la temperatura de fusión. Omitiremos el uso de las tapas perpendiculares al eje de la fibra debido a que el flujo de la resina termoplástica presentaría una mayor resistencia en la dirección transversal.

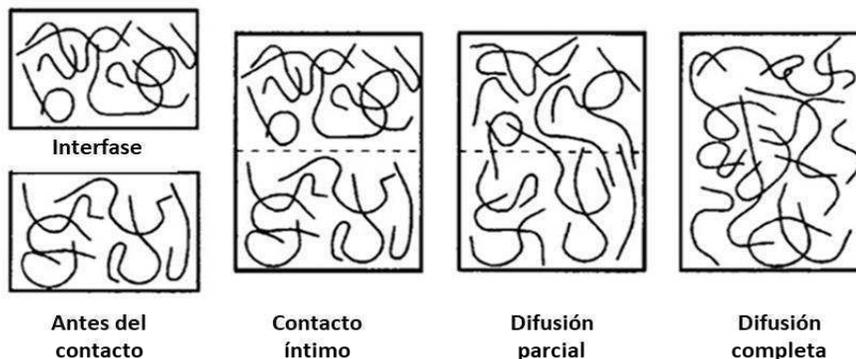


**Figura 1.12.** (a) Vista isométrica del molde para termocompresión con las preformas de un material compuesto unidireccional minimizando la desalineación de fibras y (b) Vista superior del molde inferior y el ensamblaje de la preforma mostrando la parte sobresaliente de la preforma para su anclaje.

Esta configuración minimiza el lavado de las fibras, promoviendo el flujo en la dirección de éstas y obstaculizando el flujo a lo ancho del molde. Además, las secciones de la preforma superior e inferior que sobresalen, no alcanzarán la temperatura de fusión y estas actuarán como puntos de anclaje para mantener las fibras orientadas, minimizando la desalineación durante la termocompresión. Una pequeña fuerza de tensión puede ser aplicada para mantener alineadas las fibras, de esta manera, se minimiza el lavado de las fibras por el flujo de la resina termoplástica [14].

### 1.1.9. Consolidación

La consolidación en el proceso de manufactura en un material compuesto se lleva a cabo por la aplicación de calor y una carga externa transversal al sistema, para eliminar el aire atrapado que pueda estar presente en la estructura del material compuesto, hacer fluir la resina termoplástica y obtener un volumen de fibra uniforme. Además, la carga aplicada sobre el material establecerá las dimensiones y la superficie final del laminado. Este proceso es conocido como “consolidación”. La consolidación termoplástica ocurre por un proceso llamado “autohesión”, cuando dos interfases vienen juntas ellas deben de alcanzar un contacto íntimo, antes de que tome lugar la difusión de las cadenas poliméricas a través de la interfase y obtener una completa consolidación. Este es un proceso de difusión controlada, en el cual las cadenas poliméricas se mueven a través de la interfase y se solapan con las cadenas vecinas. Como el contacto entre ellas incrementa, este resulta en la formación de enlaces fuertes en la interfase ver figura 1.13 [2,43].



**Figura 1.13.** Proceso de difusión controlada durante la aplicación de presión y temperatura en el sistema [2].

Una completa descripción de la consolidación debe tomar en cuenta los fenómenos de la viscosidad de flujo de la resina sobre la red de fibras y la deformación elástica de la red de fibras. Las altas viscosidades que presentan las matrices termoplásticas hacen este proceso aún más complicado, para esto se requiere el uso de altas presiones; la aplicación de altas temperaturas también es necesaria pues reduce la viscosidad de la matriz, promueve el mojado de la fibra y la consolidación. Este proceso es esencialmente completado, cuando la

cama de fibras es comprimida al punto en el cual ocurre la reacción en la interfase con la aplicación de presión [2,17,44].

### **1.1.10. Materiales multiescala con matrices termoplásticas**

Diferentes configuraciones en materiales compuestos reforzados con fibras unidireccionales se han logrado fabricar a la fecha, logrando obtener un buen desempeño mecánico en el material. Sin embargo, la aplicación de estos materiales compuestos se encuentra reducida muchas veces por la pobre resistencia a la compresión y el modo de fallo por delaminación. De hecho, la delaminación puede provocar severas reducciones en la rigidez y resistencia en el plano del material, resultando en una falla catastrófica de toda la estructura. El factor más importante que contribuye a la delaminación es una débil interfase fibra-matriz y la naturaleza quebradiza de muchas matrices poliméricas. Este tipo de falla por delaminación puede ser controlado a través de una estructura nanoescala con el diseño de materiales jerárquicos, muchas veces denotados como híbridos o multiescala por la modificación superficial de las fibras [45].

Ling Zhang *et al*, prepararon un material multiescala jerárquico por el método de ensamble electrostático. La preforma consistió en nanotubos de carbono multicapa “MWCNTs” cargados negativamente por un método oxidativo. Estos fueron absorbidos por las fibras de vidrio “GF” para así formar una estructura estable. El espesor y la morfología de las preformas GF-MWCNTs pueden ser controladas por el valor del pH y concentración de los MWCNTs oxidados en la solución. Se caracterizó la preforma por microscopía con emisión de campo FESEM y se demostró la formación de una estructura tipo red uniforme e interconectada de MWCNTs en la superficie de la fibra de vidrio. El material compuesto multiescala se fabricó con la preforma híbrida por el método de mezclado en fundido. La presencia de MWCNTs, con su nanoestructura porosa, ayuda a la formación de una red interpenetrante de la matriz polimérica a base de poliamida 6 (PA6). Como resultado, se obtuvieron valores superiores en los ensayos de tensión de este material multiescala en comparación con aquellos con solo fibra de vidrio, mostrando una estructura que promete buenos resultados en el desarrollo de estos materiales [46].

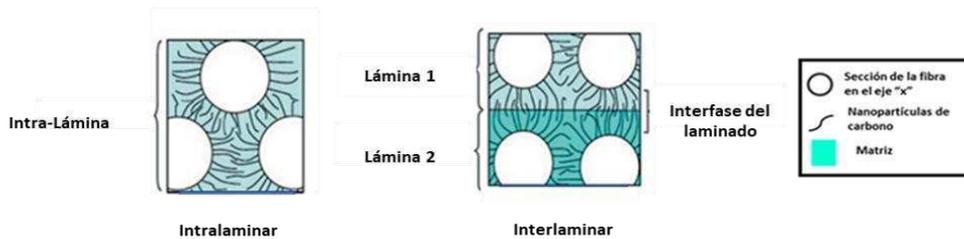
### 1.1.11. Esfuerzos interfaciales en materiales compuestos multiescala

Podemos definir la interfase como la superficie de enlace que existe entre la fibra y la matriz, a través del cual ocurre una discontinuidad en algunos parámetros. Esta discontinuidad a través de la superficie puede ser pronunciada o gradual. Matemáticamente la interfase es una región bidimensional. En la práctica, tendremos una región o interfase de espesor finito. En cualquier evento, una interfase es la región a través de la cual los parámetros, como la concentración de un elemento, estructura cristalina, registro atómico, módulo elástico, densidad, coeficiente de expansión térmico, etc., cambian de un punto a otro. Claramente, una interfase puede incluir uno o más de estos parámetros con cambio continuo. El desempeño de un material compuesto es el resultado del comportamiento combinado de cualquiera de las siguientes tres entidades:

- Fibra o elemento de refuerzo
- Matriz
- Interfase fibra/matriz

La razón por la que la interfase es de gran importancia es debido a que el área interna superficial ocupada por la interfase es demasiado extensa. Puede llegar a medir fácilmente valores de hasta  $3000 \text{ cm}^2 / \text{cm}^3$  en un material compuesto con un volumen de fibra razonable. También es importante tener en cuenta a los tipos de enlaces presentes en la interfase. Estos pueden ser mecánicos, físicos, químicos, por disolución o por reacción. Una resistencia de enlace interfacial óptima resultará en un material compuesto con una tenacidad mejorada y tal compuesto tendrá múltiples sitios de falla, lo que resultará en una propagación difusa o global del daño, en lugar de observarse un daño local [47]. Los tipos de propiedades mecánicas medidas para las propiedades de los compuestos multiescala o jerárquicos, son los mismos que se miden para materiales convencionales de fibra continua y sus componentes. Las dos propiedades principales para medir en la interfase en un material compuesto con nanopartículas de carbono multiescala son, la resistencia al corte interlaminar y la resistencia al corte interfacial (ILSS y IFSS por sus siglas en inglés respectivamente). Estas propiedades, pueden describir las interfases macroscópicas en este tipo de materiales. ILSS describe la adhesión que existe en cada una de las láminas presentes en el material compuesto, mientras que la IFSS, describe la adhesión entre los componentes (matriz y fibra). Otras propiedades macroscópicas, que se pueden observar en los materiales multiescala que

contienen una densidad suficiente de nanopartículas en su superficie y mejoran considerablemente con este tratamiento, son las propiedades interlaminares e intralaminares. Estos efectos suceden, debido a que el recubrimiento de nanopartículas de carbono puede unir a las fibras hacia dentro de ellas (intra) y hacia fuera entre lámina-lámina (inter), incrementando la resistencia a la fractura, y mejorando así las propiedades mencionadas anteriormente, esta habilidad se muestra en la figura 1.14 [42].



**Figura 1.14.** Esquema Recubrimiento con nanopartículas sobre las fibras tiene la capacidad de mejorar las propiedades intralaminares e interlaminares [48].

Las fibras de carbono prístinas presentan una pobre humectabilidad con las matrices termoplásticas, debido a su superficie no polar y a la falta de grupos químicamente activos. El uso de las fibras con recubrimiento comercial trae como consecuencia un pobre desempeño mecánico en este tipo de materiales. Para evitar que esto ocurra en el material compuesto, es necesario contar con una interfase que sea capaz de transferir la carga de la matriz a las fibras de manera efectiva. Esto ayudaría a reducir las concentraciones de esfuerzo interno, y mejorar de manera general, las propiedades de este tipo de materiales compuestos. En los últimos años, los materiales multiescala o jerárquicos, se han combinado topológicamente con refuerzos microescala, estos han probado tener un incremento en el desempeño mecánico de los materiales. El óxido de grafeno ha sido utilizado como nanorefuerto en el diseño de materiales multiescala, debido su gran área superficial específica y a sus varios grupos funcionales de oxígeno presentes. Básicamente las interacciones de óxido de grafeno y fibra de carbono pueden clasificarse de manera general en interacciones físicas y enlaces químicos (no-covalentes y covalentes). No existen muchos reportes en la literatura de materiales multiescala termoplásticos que permitan tener un mayor entendimiento de los efectos de los tipos de enlaces químicos, presentes en estos materiales jerárquicamente modificados y de su desempeño mecánico a través de la interfase [49].

## **1.2. HIPÓTESIS**

El tratamiento superficial de la fibra de carbono con el anclaje de nanohojuelas de grafeno, permitirá mejorar la adhesión en la interfase fibra-matriz, en un material de matriz termoplástica a base de polietileno de alta densidad (PEAD), para así obtener una mejora en la eficiencia de transferencia de esfuerzos, en el laminado multiescala, jerárquico y unidireccional.

## **1.3. OBJETIVO**

### **1.3.1. Objetivo general**

Obtener un material compuesto multiescala, jerárquico y laminado, fabricado a base de polietileno de alta densidad con fibras de carbono modificadas, así como estudiar el efecto de la modificación superficial de las fibras de carbono utilizando nanohojuelas de grafeno en materiales compuestos de matriz termoplástica en las propiedades mecánicas de resistencia a la flexión, módulo elástico a tensión y resistencia al esfuerzo cortante.

### **1.3.2. Objetivos específicos**

- Realizar el depósito de las nanohojuelas de grafeno sobre la superficie de las fibras continuas de carbono.
- Estudiar los cambios morfológicos, por el efecto de la modificación superficial en las fibras con los dos porcentajes de nanohojuelas de grafeno utilizando técnicas de espectroscopía infrarroja, microscopía de fuerza atómica y electrónica de barrido.
- Preparar laminados multiescala, a través del método de moldeo por termocompresión a diferentes concentraciones de nanohojuelas de grafeno.
- Determinar sus propiedades mecánicas bajo cargas de flexión, cortante y el módulo elástico por ensayo a tensión.

## CAPITULO 2

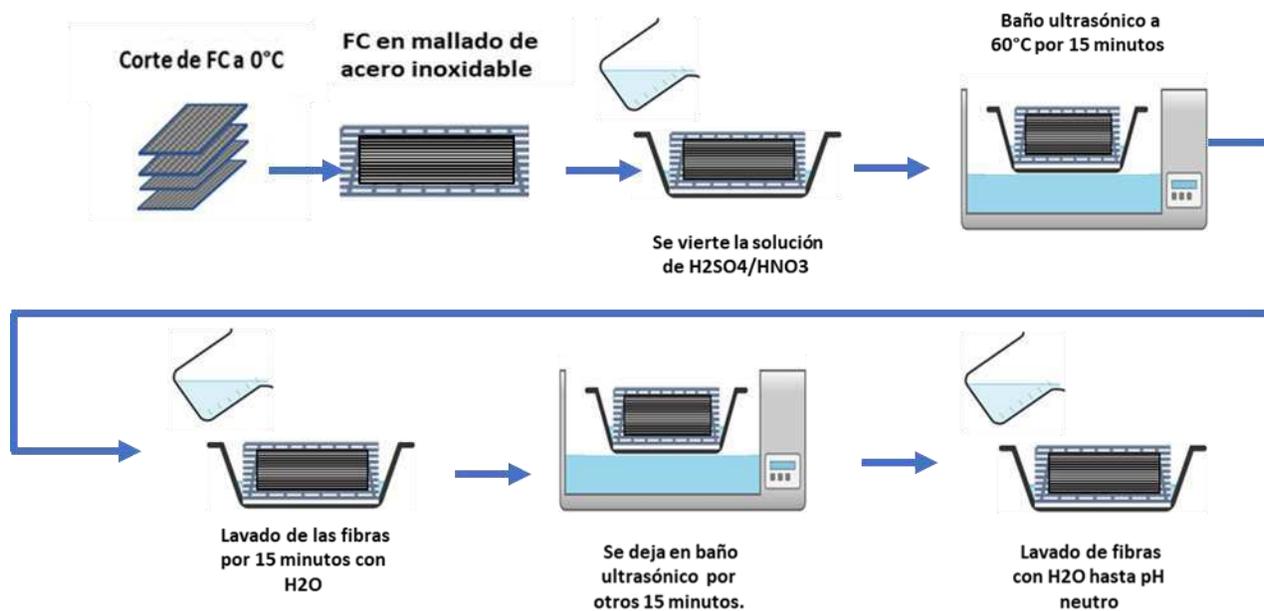
### TRATAMIENTOS SUPERFICIALES A FIBRAS DE CARBONO Y DEPÓSITO DE NANOHOJUELAS DE GRAFENO

#### 2.1. Materiales

Como matriz polimérica se utilizó el polietileno de alta densidad (PEAD) de la compañía Quantum Chemical Inc., con un índice de fluidez de 0.33 gr/10 min, densidad de 0.96 gr/cm<sup>3</sup> y una temperatura de fusión de 135°C. El tejido de fibra de carbono es una fibra unidireccional de alta resistencia con un módulo de elasticidad de 230 GPa, un peso de 320 gr/m<sup>2</sup> y un espesor del tejido de 0.166 mm de la compañía Sika. Las nanohojuelas de grafeno que se emplearan son de la compañía XG Sciences Inc., fabricados por métodos no oxidantes con un área superficial de 500 m<sup>2</sup>/gr y con una densidad de 0.10-0.14 gr/cm<sup>3</sup>, y un intervalo de espesor es de 1 a 20 nm. El agente de acoplamiento para llevar a cabo el anclaje del grafeno sobre las fibras es de tipo silano Z6040 (3- glicidoxipropiltrimetoxi-silano) de la compañía Sigma-Aldrich Chemical. Para el tratamiento de la fibra de carbono, se utilizó ácido sulfúrico con una pureza del 96 % de la compañía J.T. Baker, ácido nítrico con una pureza del 69.1% de la compañía Fermont, acetona de 99% de pureza de la compañía Sigma-Aldrich. Se empleó un agente de acoplamiento vinilo tris (2-metoxi-etoxi) silano (silano A-172) de Union Carbide y dicumil peróxido de Polyscience como catalizador para la reacción entre el agente de acoplamiento de silano y la matriz termoplástica PEAD.

#### 2.2. Preparación de las fibras de carbono

La fibra de carbono unidireccional se cortó en forma de rectángulos de 25 cm (ancho) por 25 cm (largo) con las medidas que se ajustan a las mallas de acero empleadas en el proceso oxidativo. Estas cribas están hechas de acero inoxidable (por su alta resistencia química a los ácidos utilizados durante la oxidación) y se colocan en el recipiente junto con la solución ácida para poder retirar de manera fácil las fibras de carbono de la solución. Este procedimiento oxidativo ha mostrado buenos resultados en la remoción del sizing comercial de las fibras de carbono, generando grupos funcionales que pueden interactuar con la matriz en la interfase. El procedimiento se presenta en forma esquemática en la figura 2.1 [50,51].



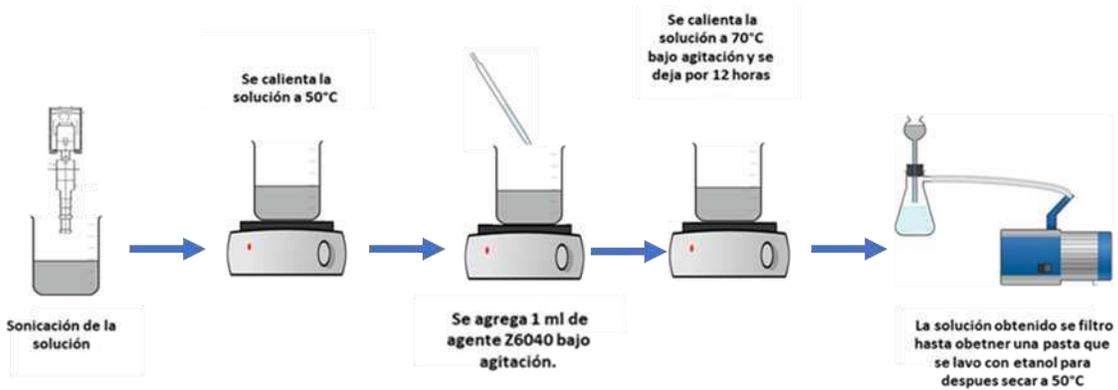
**Figura 2.1.** Procedimiento esquematizado de oxidación de la fibra de carbono.

Para oxidar las fibras de carbono se preparó una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> en una proporción de 3:1 (v/v) con agitación constante utilizando una sonda de ultrasonido a 60°C (sonicación). Se realizaron lavados a la fibra de carbono con agua destilada hasta alcanzar un pH neutro, y secar las fibras a 100°C por 2 horas para retirar la humedad presente [50]. El propósito de la oxidación de las fibras es promover la formación de grupos hidroxilos, carboxilos y carbonilos en su superficie, y que estos contribuyan al proceso de interacción química entre las fases del material compuesto (fibra de carbono-nanohojuelas de grafeno-matriz polimérica).

### 2.3. Funcionalización de las nanohojuelas de grafeno (nPG)

Para la funcionalización de las nanohojuelas de grafeno se realizaron los siguientes pasos: 1) se pesaron 35 mg de nPG los cuales se dispersaron en 100mL de agua destilada usando la punta ultrasónica a 60W, con una relación de pulsos 30:30; 2) la suspensión obtenida se calentó a 50°C y se mantuvo en agitación constante y se agregó lentamente 1 ml de 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (Z6040); 3) una vez agregado el agente de acoplamiento, se elevó la temperatura a 70°C y se dejó en agitación durante 12 horas. La mezcla de reacción se filtró para obtener una pasta que fue lavada; 4) la pasta obtenida del filtrado se lavó con 10

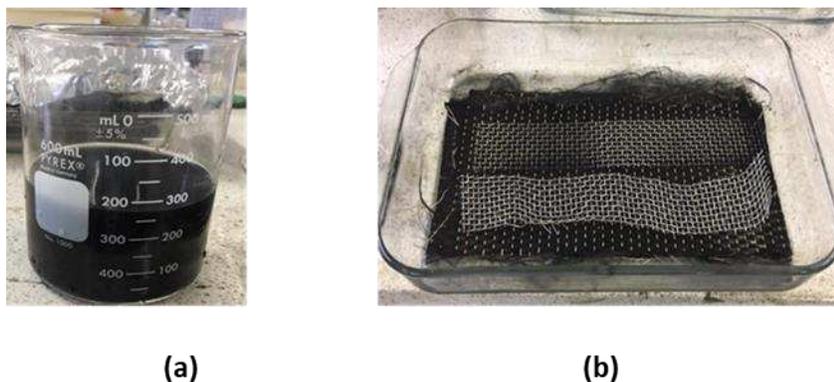
ml de etanol y se secó a 50°C durante una hora. Este nuevo recubrimiento o sizing es depositado en las fibras de carbono [51].



**Figura 2.2.** Procedimiento de funcionalización de las nanohojas de grafeno.

#### 2.4. Depósito de las nanohojas de grafeno en las fibras de carbono

Para depositar el grafeno silanizado en las fibras de carbono, se preparó una solución en acetona de 275 ml, de tal manera que este volumen sea suficiente para cubrir 3 láminas de fibra de carbono con medidas largo (25 cm) y ancho (25 cm). La solución se agitó con una punta ultrasónica durante 1 hora con la siguiente relación de trabajo 10:5 a una potencia de 30 watts. esta solución contiene concentraciones de 0.1% w/w o 0.25% w/w con respecto al peso de las fibras.

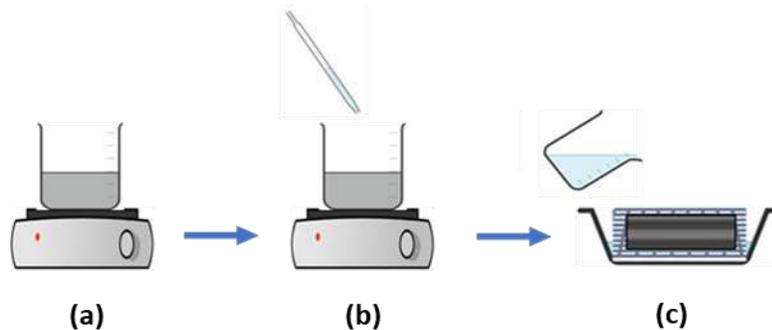


**Figura 2.3.** a) Solución de acetona con nanohojas de grafeno (0.1% o 0.25% w/w de nPG con respecto al peso de la fibra) y b) Fibras de carbono sumergidas en la solución.

Las fibras de carbono se dejaron sumergidas en esta solución por 24 horas y durante este tiempo de reposo se lleva a cabo la evaporación completa de la acetona. De esta manera, las nanojueles de grafeno quedan depositadas en la fibra de carbono, después se pasa a un horno a 80 °C por 1 hora (ver figura 2.3). Esta forma de aplicar un recubrimiento con nanojueles de grafeno a las fibras de carbono a través del método de solución ha sido empleada en varias investigaciones [52,53,54].

## 2.5. Tratamiento superficial de las fibras de carbono (dicumil peróxido/ vinil silano)

La razón principal de la fabricación del material compuesto en este trabajo es estudiar la sinergia que existe en la región interfacial, debido a la modificación superficial de la fibra de carbono con nanojueles de grafeno en un material compuesto de matriz termoplástica ante una posible aplicación industrial. Hasta este punto, consideramos haber logrado un nuevo sizing en las fibras de carbono por el depósito de las nanojueles de grafeno en solución. Para lograr una buena humectabilidad de la fibra con la matriz termoplástica, recurrimos de nuevo al uso de las modificaciones superficiales. Resultados de diferentes investigaciones han demostrado un buen grado de entrecruzamiento con el uso de un agente vinil silano y el polietileno en presencia de un agente iniciador peróxido [55, 56, 57].



**Figura 2.4.** (a) Solución metanol-agua (90/10w/w) con 1% de vinilo tris (2-metoxi-etoxi) silano (silano A-172) y 0.5% peróxido de dicumilo, ambos respecto al peso de la fibra, (b) control de pH de la solución a 3.5 con ácido acético y c) aplicación de la solución a las fibras de carbono modificadas.

Las fibras de carbono fueron tratadas en una solución de metanol-agua (90/10w/w) agregándole un agente de acoplamiento vinilo tris (2-metoxi-etoxi) silano (silano A-172) al 1% y peróxido de dicumilo como catalizador al 0.5%. Las proporciones se estimaron con respecto al peso de la fibra. El pH de la solución fue ajustado a 3.5 usando ácido acético en agitación constante por 10 minutos. Las fibras fueron sumergidas en esta solución de la misma manera en la que se realizó el depósito de las nanohojuelas de grafeno dejándose en reposo por 1 hora. Pasado este tiempo se llevó al horno para su secado a 60°C por 24 horas (figura 2.4) [58, 59, 60].

## **2.6. Caracterización de los tratamientos superficiales y del depósito de nPG sobre las fibras de carbono**

### **2.6.1. Espectroscopía de infrarrojo**

El análisis de la superficie de las fibras de carbono para las tres formulaciones, solo ácido, 0.1% nPG y 0.25% nPG por espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) se llevó a cabo en un espectrómetro Bruker tensor 37 en el modo de absorbancia (unidades arbitrarias) en el intervalo de 500 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  empleando una celda fotoacústica de 60 scan y 8  $\text{cm}^{-1}$  de resolución con flujo de helio de ultra alta pureza. También se realizó una corrida para las muestras de grafeno prístino y grafeno funcionalizado con el agente Z6040 en modo transmisión (pastilla de KBr) con 100 scan y 2  $\text{cm}^{-1}$  de resolución.

### **2.6.2. Microscopia de fuerza atómica**

El análisis de la distribución de las nPG sobre las fibras de carbono, así como la medición de la rugosidad máxima ( $R_{\text{max}}$ ) fueron obtenidos a través de un microscopio de fuerza atómica Bruker modelo INNOVA SPM por contacto intermitente, en el caso de las imágenes se seccionaron en 20 cuadrículas a una escala de 10 x 10 micras, la rugosidad máxima se midió en un área de 1.2 x 1.2 micras.

### **2.6.3. Microscopia electrónica de barrido**

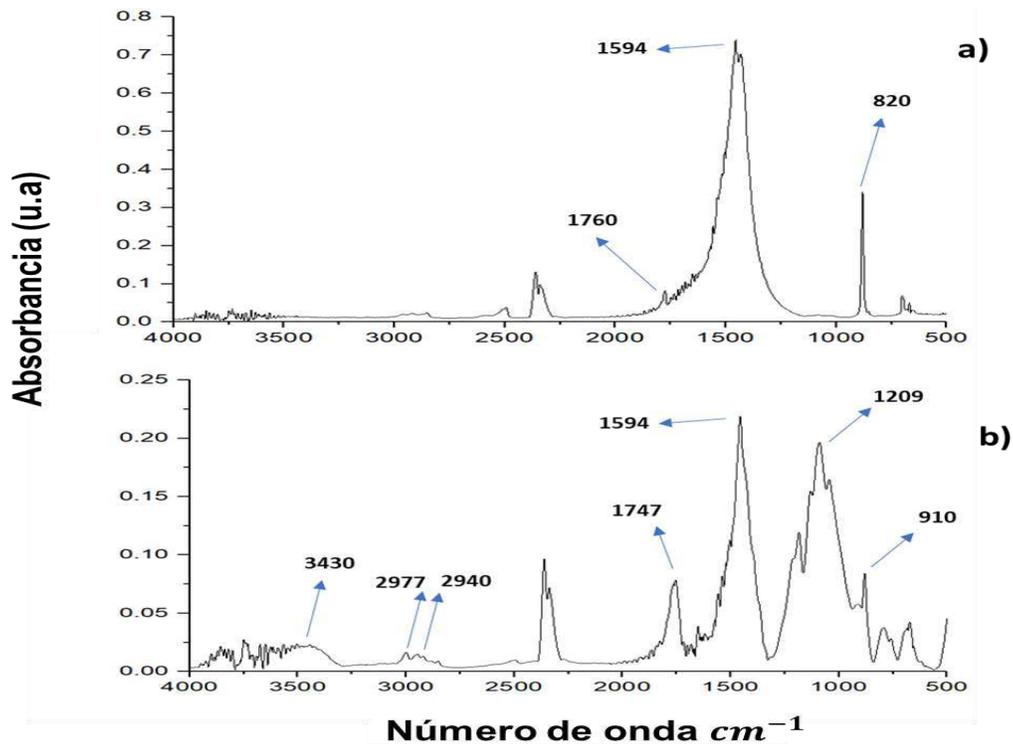
Se estudio la morfología de las fibras de carbono debido a los tratamientos oxidativos, así como el depósito de las nPG por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB). Las

muestras fueron analizadas con un microscopio modelo JSM-6360LV usando un potencial de operación de 20 kV a 10 micras.

## 2.7. Resultados y discusión

### 2.7.1. Caracterización por FT-IR de las nanohojuelas de grafeno en su forma prístina y silanizadas

A continuación, se presenta la comparación de los espectros FT-IR para las nanohojuelas de grafeno prístinas (figura 2.5 (a)) y silanizadas (figura 2.5 (b)) con el agente de acoplamiento Z6040.



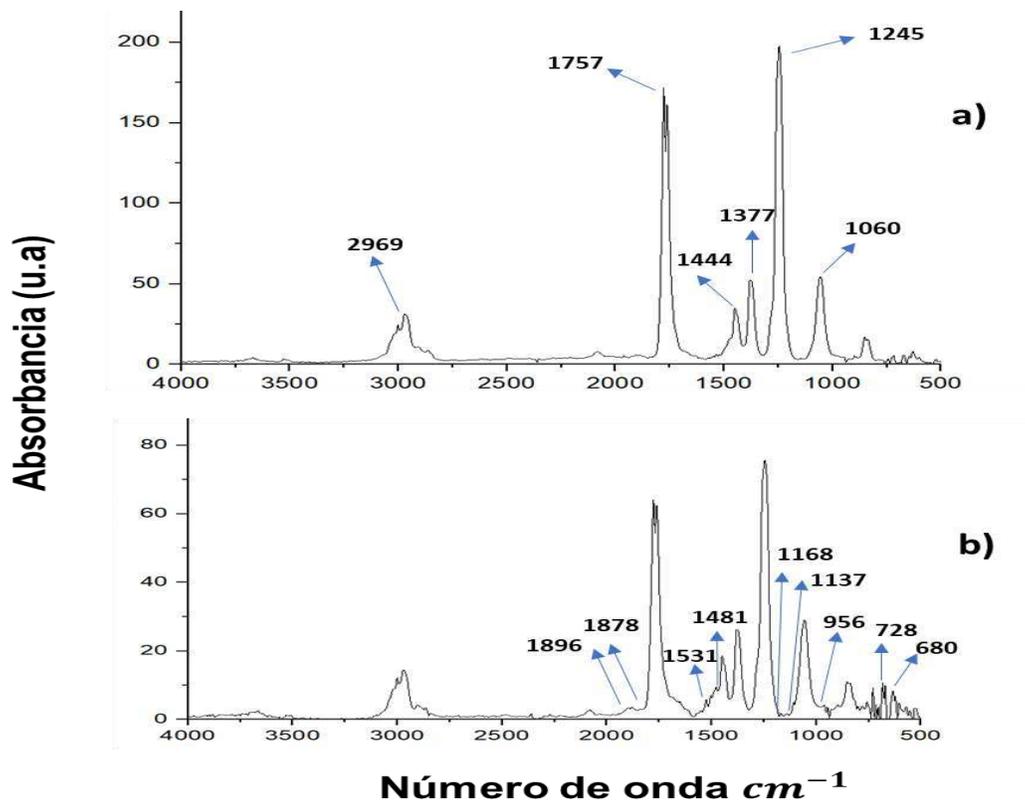
**Figura 2.5.** Espectros FT-IR de nanohojuelas de grafeno. (a) nanohojuelas de grafeno prístino, (b) nanohojuelas de grafeno con agente de acoplamiento Z6040.

Se observa en ambos espectros la aparición de picos a 1594  $cm^{-1}$  atribuido a la alta presencia de carbono híbrido  $sp^2$  además por los pocos defectos en la estructura grafenica de las

nanohojuelas, esto va de acuerdo con lo reportado por otros autores [55,56,57]. Adicionalmente el pico a  $820\text{ cm}^{-1}$  es debido a la vibración por estiramiento fuera del plano de los enlaces -C-H- presentes en la estructura principal del grafeno, el estiramiento a  $1760\text{ cm}^{-1}$  es asignado a los grupos -COOH-. En la figura 2.5 (b) puede verse el pico de absorción a  $3430\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de los grupos -OH-, los nuevos picos a  $2940\text{ cm}^{-1}$  y  $2977\text{ cm}^{-1}$  pueden deberse a las vibraciones de estiramiento -CH- simétricos y antisimétricos de los grupos -CH<sub>2</sub>- presentes en la molécula del 3- glicidoxipropiltrimetoxi-silano, el pico de absorción a  $1747\text{ cm}^{-1}$  es asignado a las vibraciones de estiramiento del enlace -C=O- presentes en el grupo carboxilo -COOH-, se presenta otro pico de estiramiento a  $1209\text{ cm}^{-1}$  causado por los enlaces -C-O-C- presentes en el grupo epóxido; el pico de estiramiento a  $910\text{ cm}^{-1}$  es asociado a la presencia de los enlaces -Si-O-Si- [64-67].

### **2.7.2. Caracterización por FT-IR de las fibras de carbono con tratamiento oxidativo y con recubrimiento al 0.1% nPG-Vinil Silano**

Para el caso de las fibras de carbono y sus tratamientos superficiales se tomó como base la fibra modificada con el tratamiento oxidativo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> y se comparó con la fibra con el 0.1% nPG depositado que incluye el tratamiento con vinil silano. Las fibras con porcentaje de 0.25% nPG depositado no presentan cambios en su superficie química comparados con las fibras al 0.1% nPG. En la figura 2.6 (a) se observan el espectro de las fibras con tratamientos oxidativos, el pico a  $2969\text{ cm}^{-1}$  es asignado al estiramiento fuera del plano de los enlaces -C-H-, así mismo se observan picos en el rango de  $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  indicando la presencia de los grupos carbonilos y carboxilos, el pico a  $1245\text{ cm}^{-1}$  es asignado al estiramiento de enlace -C=O- presente en el grupo carboxilo -COOH-, y por último el pico a  $1060\text{ cm}^{-1}$  debido al corrimiento del enlace -C=C- presente en la estructura molecular de la fibra. En la figura 2.6 (b) se observa la presencia de los picos a  $1137\text{ cm}^{-1}$  y  $1168\text{ cm}^{-1}$  y en las regiones  $728\text{-}630\text{ cm}^{-1}$  debido a las vibraciones de estiramiento de los enlaces -Si-O-Si- y -Si-OH-, indicando con esto la existencia del recubrimiento de silano sobre la superficie de las fibras. Después de introducir las nanohojuelas de grafeno se observa la aparición de un estiramiento simétrico en las bandas  $1481\text{ cm}^{-1}$  y  $1531\text{ cm}^{-1}$  por la presencia del grupo carboxilato, esto también es atribuible a los abundantes grupos carboxilos presentes en los grupos funcionales presentes en el grafeno, el pico a  $956\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a la presencia del enlace vinil -C=C- presentes en la molécula del agente de acoplamiento vinil silano. Con estos resultados podemos confirmar la introducción de los sitios activos requeridos en la mejora del enlace fibra-matriz [68-73].

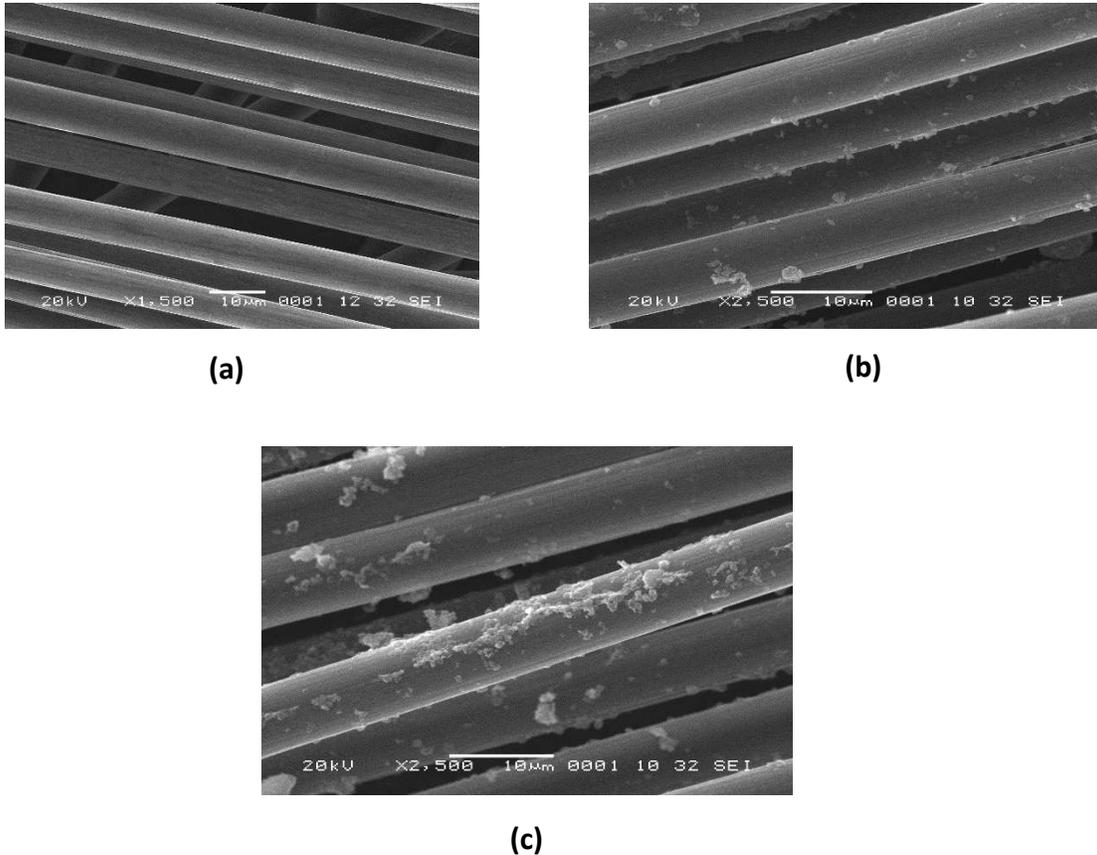


**Figura 2.6.** Espectros FT-IR de las fibras de carbono. (a) Solo tratamiento oxidativo, (b) Con 0.1% nPG-Vinil Silano.

### 2.7.3. Resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica en el depósito de nPG sobre las fibras de carbono

Se empleó el MEB para estudiar la morfología de las fibras con tratamiento oxidativo y con los dos porcentajes de nanohojuelas de grafeno depositadas al 0.1% nPG y 0.25% nPG, la figura 2.7 muestra la caracterización para cada formulación. En la primera imagen 2.7 (a) podemos observar pequeños desprendimientos sobre la superficie de la fibra debido a los tratamientos con  $H_2SO_4/HNO_3$ , ha sido probado anteriormente por otros autores que las capacidades acidas de las fibras de carbono incrementan de manera lineal con el tiempo de oxidación al que sean sometidas, así como su energía de superficie [74,75], no se observa un daño sustancial sobre su superficie debido a que el tratamiento aplicado es de tan solo 15 minutos, de esta manera la

superficie inerte de la fibra puede contener grupos funcionales que puedan interactuar con las nanohojuelas de grafeno y la matriz polimérica.



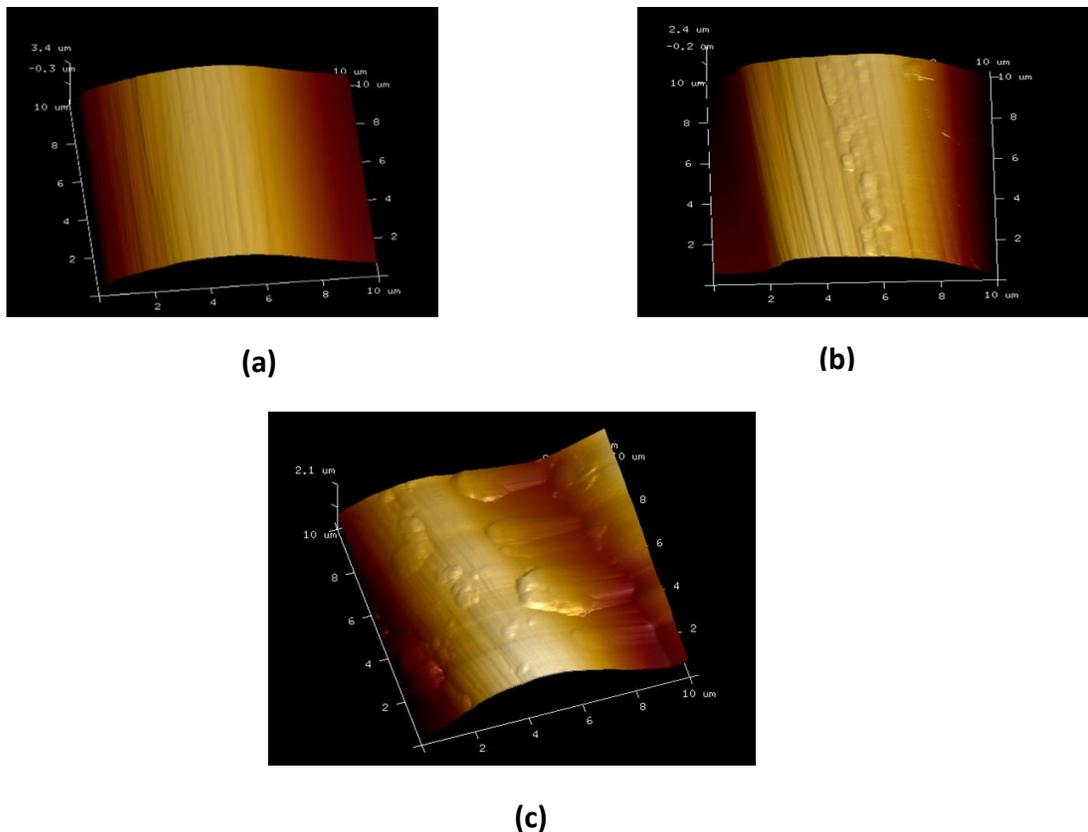
**Figura 2.7.** MEB realizado a las fibras antes del laminado, (a) con tratamiento  $H_2SO_4/HNO_3$  (b) con 0.1% nPG, (c) con 0.25% nPG.

En la imagen mostrada en el inciso 2.7 (b) podemos observar la inclusión de las nanohojuelas de grafeno al 0.1% en esta concentración no se presentan aglomeraciones como se muestran en la imagen 2.7 (c) al 0.25%, el método empleado para el depósito de las nanohojuelas es comúnmente empleado a escala industrial a través de un difusor “spray-coated” donde se han obtenido mejoras en la interfase debido a los efectos sinérgicos así como una buena uniformidad en la dispersión de nano partículas [76,77], el método empleado en nuestro caso fue dejar en reposo esta solución en acetona y de esta manera esperar 24 horas para su depósito y

evaporación y aunque no se pueda obtener una dispersión uniforme, es un método simple para el estudio de los efectos de la modificación superficial de la fibra de carbono en un material multiescala jerárquico y laminado.

#### 2.7.4 Resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica

En la figura 2.8 se muestran las imágenes obtenidas por el MFA para las tres formulaciones encontrándose diferencias muy importantes sobre la superficie de las fibras y así confirmando lo observado por el MEB, la figura 2.8 (a) muestra una superficie con menos imperfecciones y denotando una menor rugosidad, las figuras 2.8 (b) y 2.8 (c) presentan una superficie con mayor rugosidad y un aumento de aglomeraciones con el incremento en el porcentaje de nPG depositadas.



**Figura 2.8.** Topografía de FMA de (a) Fibra de carbono con tratamiento ácido, (b) Fibra de carbono con 0.1%nPG y (c) Fibra de carbono con 0.25%nPG.

Las mediciones de rugosidad en la fibra se estimaron usando el software WSxM como se muestra en la tabla 2.1, el aumento en la rugosidad para el tratamiento al 0.25% nPG puede ser atribuido a las aglomeraciones en la superficie de la fibra.

**Tabla 2.1.** Resultados de rugosidad máxima obtenidos por MFA para los tres tratamientos en las fibras de carbono.

Tratamiento de la fibra de carbono	Rugosidad $R_{max}$ (nm)
Fibra de carbono con tratamiento ácido	27.2
Fibra de carbono con 0.1% nPG/dicumil peróxido-vinil silano.	44.73
Fibra de carbono con 0.25% nPG/ dicumil peróxido-vinil silano.	48.48

La imagen de la figura 2.3 (a) muestra que después de la reacción con el agente de acoplamiento Z6040 y las nPG se puede obtener una solución estable y homogénea en acetona por sonicación, a pesar de ello existe la presencia de aglomeraciones en la superficie de la fibra y esto no contribuye al mejoramiento en las propiedades mecánicas de los materiales jerárquicos multiescala [9] aunque el incremento en la rugosidad de la fibra aumenta el coeficiente de fricción en la interfase con lo que se puede presentar un mayor anclaje mecánico aumentando el módulo de cizallamiento [78,79].

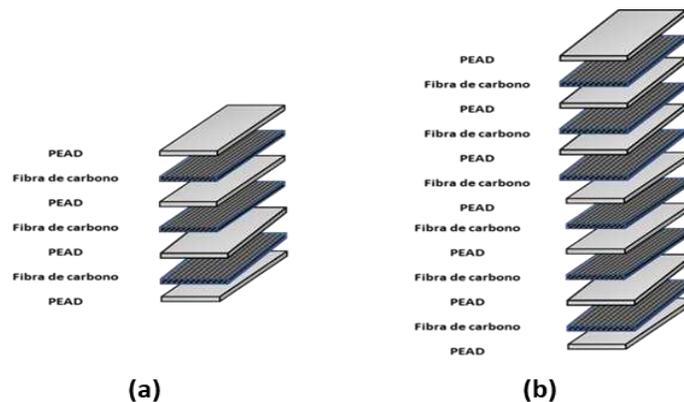
## CAPITULO 3

### FABRICACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO LAMINADO JERÁRQUICO-MULTIESCALA

#### 3.1. Arreglo del laminado unidireccional

En el desarrollo del proyecto se fabricaron 6 placas de material compuesto laminado unidireccional de  $\pm 2$  mm y 3 laminados de  $\pm 3$  mm con tres tipos de formulación, solo ácido, 0.1 % nPG y 0.25% nPG. En este capítulo se describe la secuencia de los procedimientos experimentales, los métodos y técnicas analíticas realizadas descritas de manera minuciosa durante la manufactura por termocompresión del laminado.

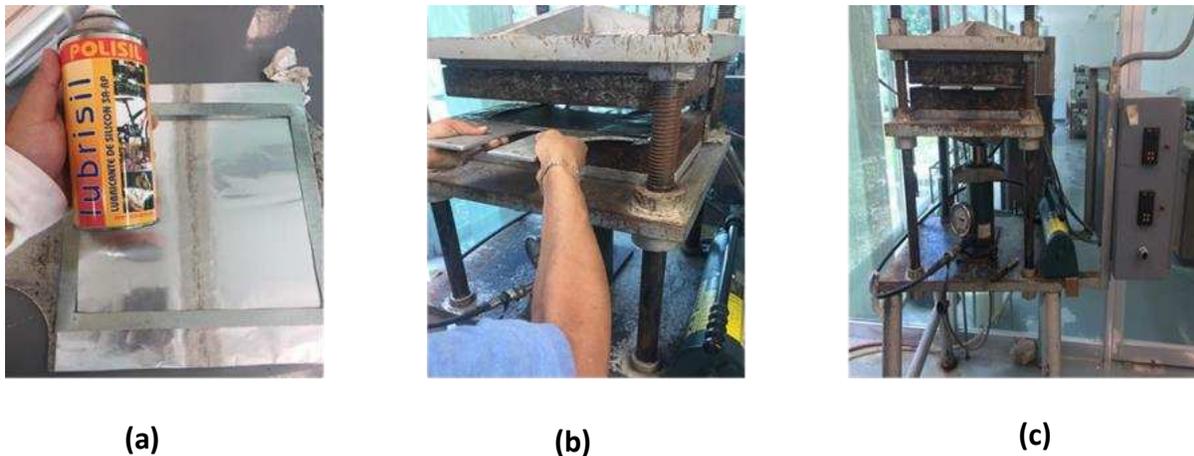
Diferentes investigaciones se han realizado en la optimización del proceso de fabricación de materiales compuestos con fibras unidireccionales utilizando una matriz polimérica de polietileno de alta densidad y distintos espesores de laminado, así como un buen control de las propiedades mecánicas del material [80, 81]. Nuestro material compuesto consiste en 4 láminas de PEAD arriba y abajo de  $\pm 0.30$  mm de espesor y entre ellos un total de 3 láminas de fibras de carbono  $\pm 0.30$  mm de espesor sin tratamiento o con tratamiento de nanohojuelas de grafeno (0.1% nPG Y 0.25% nPG) para un laminado de  $\pm 2$  mm, para el caso de un laminado de  $\pm 3$  mm el apilamiento consistió en 7 láminas de PEAD y 6 de fibra de carbono con el mismo arreglo, como se muestra en la figura 3.1.



**Figura 3.1.** Ensamblaje del material compuesto, a) arreglo para un laminado de  $\pm 2$  mm, b) arreglo para un laminado de  $\pm 3$  mm.

### 3.2 Elaboración de preformas de polietileno de alta densidad (PEAD)

Para la elaboración de cada una de las placas de PEAD, se pesaron 30 gr en forma de pellets que se dispersaron en dos placas usando un molde de aluminio con medidas de 25 x 25 cm, a cada placa se le aplicó lubricante de silicón para poder separar el material al término de la termocompresión. Una vez que se colocó el material de manera uniforme en el molde, se llevó a la prensa hidráulica en frío y se acercaron el molde superior e inferior para entrar en contacto con el material durante el calentamiento. Se elevó la temperatura en la prensa hasta 180°C por 3 minutos, posteriormente se aplicó una presión de 1450 psi por 1 minuto, se llevó hasta 2175 psi por 0.5 minutos y 2900 psi por 0.5 minutos, se dejó el sistema presurizado y se esperó por media hora de enfriamiento a temperatura ambiente, después de esto se utilizó el sistema de enfriamiento de la prensa hidráulica hasta alcanzar la temperatura ambiente en las placas y se liberó la presión aplicada anteriormente en el sistema (ver figura 3.2). Estas placas de PEAD fueron cortadas en de medidas largo (25cm) y ancho (12.5cm) para poder adaptarse al molde del material compuesto (ver figura 3.3).



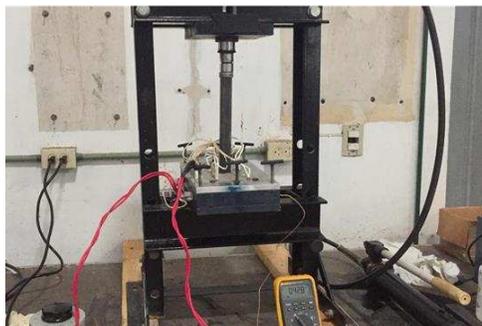
**Figura 3.2.** a) Molde empleado en la fabricación de placas PEAD, b) Molde listo con los pellets PEAD para la termocompresión y c) Proceso de termocompresión en la prensa hidráulica.



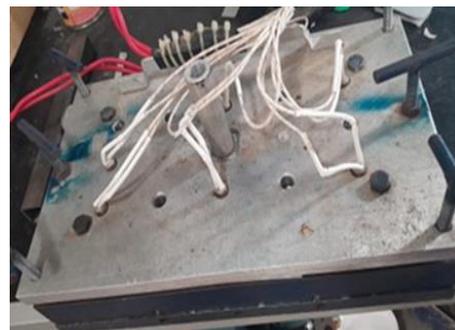
**Figura 3.3.** Corte de láminas de PEAD en medidas de largo (25cm) y ancho (12.5cm) para poder adaptarse al molde del material compuesto.

### 3.3. Fabricación del material compuesto por el método de termocompresión

Para la fabricación del laminado multiescala y unidireccional, fue necesario la implementación de un molde rectangular que pudiera generar una distribución de la matriz fundida en dirección al eje de la fibra. Este molde consta de resistores para poder generar un control de la temperatura en la placa superior e inferior, así como una bomba de aceite hidráulico que permite la aplicación de presión a través del sistema con un perno (ver figura 3.4).



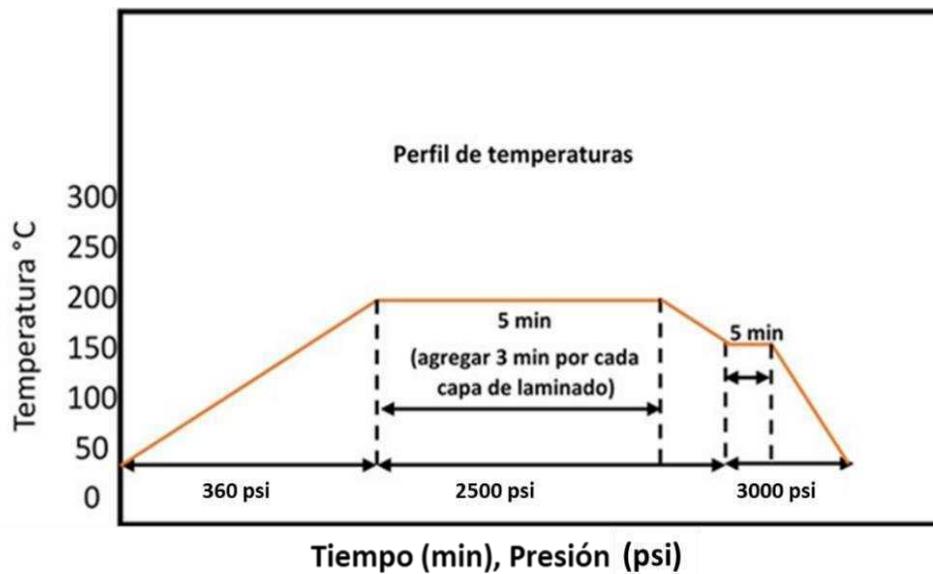
(a)



(b)

**Figura 3.4.** Sistema empleado en la elaboración del laminado, a) Prensa con bomba hidráulica b) molde rectangular con cableado para módulos de resistencia.

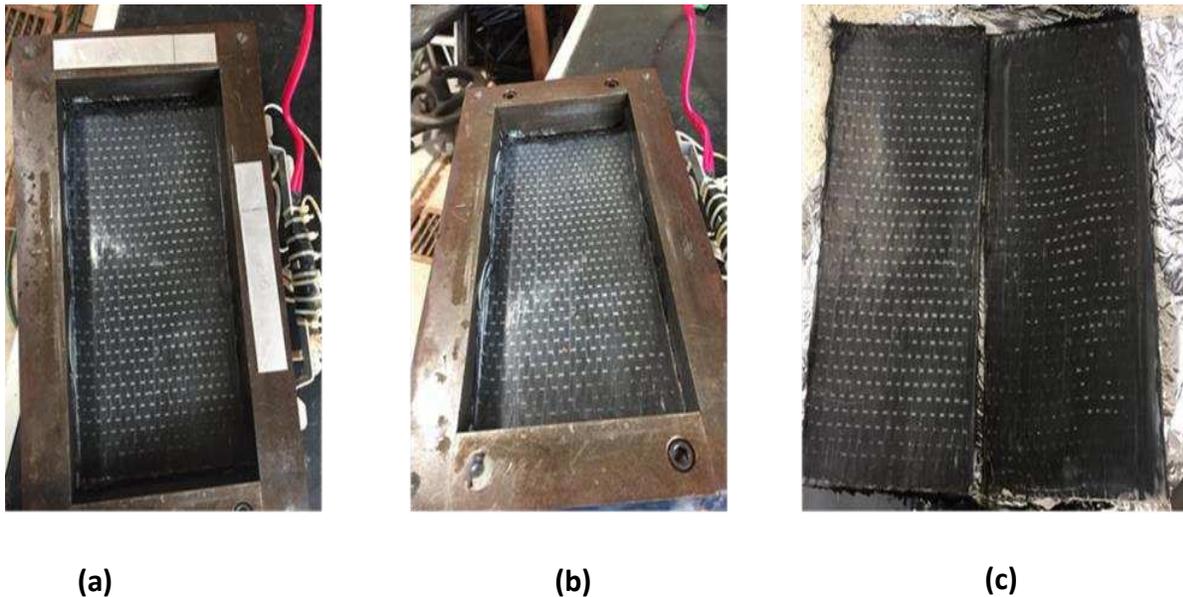
Materiales compuestos laminados de distintos espesores con matriz PEAD y reforzados con fibras de alto desempeño como las de carbono y Kevlar, han sido fabricados con anterioridad [54,55,81]. En estos trabajos, los autores presentan los diagramas de consolidación temperatura-presión-tiempo empleados en la fabricación de los laminados; no mencionan el uso de ningún tratamiento superficial a la fibra, ni tampoco el uso de nanopartículas como refuerzos. Se aplicó lubricante de silicón tanto al molde superior como inferior para evitar dañar el material durante la extracción, se apilaron en el interior del molde 4 placas de polietileno y 3 láminas de fibra de carbono para la fabricación de un laminado de  $\pm 2$  mm y para un laminado de  $\pm 3$  mm se apilaron 7 placas de polietileno con 6 láminas de fibra de carbono como se muestra en la figura 2.1 para ambos ensambles. Se acercaron las dos tapas del molde y se pasó a la prensa donde se realizó el ciclo de consolidación mostrado en la figura 3.5.



**Figura 3.5.** Ciclo de consolidación que se llevó a cabo en la fabricación del material laminado.

Los pasos realizados se describen a continuación: se baja el pistón hidráulico de la prensa al molde para entrar en contacto verificando en todo momento la alineación del molde superior e inferior, se calentó el sistema hasta alcanzar una temperatura de 185°C con una presión 360 psi, esta temperatura fue suficiente para fundir la resina termoplástica PEAD, posteriormente se incrementa la presión en el sistema de forma gradual hasta alcanzar 2500 psi por 5 minutos para la primera lámina y 3 minutos para cada lámina adicional, en total se

dejó aplicada la temperatura por un tiempo total de 20 minutos para asegurarse que la resina impregne a la fibra de carbono. Después de haber terminado el primer ciclo, se reduce la temperatura hasta 150°C y la presión se incrementa hasta 3000 psi. Estos parámetros se aplican al sistema por otros 5 minutos para todo el laminado. Seguidamente, del enfriamiento a temperatura ambiente a 30°C y este último paso completa el ciclo de consolidación del material compuesto. El uso de incrementos escalonados de presión durante el proceso de termocompresión logra minimizar la formación de poros internos en el laminado llegando a obtener valores en el contenido de aire de hasta un 2 y 3% [83,84]. Un criterio aceptable para el contenido de burbujas de aire puede variar entre un 1%, 2% o hasta un 5%, dependiendo de la aplicación del material compuesto, ya que no se puede eliminar del todo, este debe minimizarse durante el proceso de consolidación [85]. Para obtener el espesor deseado de laminado, a las placas se les colocaron espaciadores de aluminio como se muestra en la figura 3.6.



**Figura 3.6.** a) Molde con espaciadores de aluminio, b) Material compuesto después del moldeo por termocompresión c) Placas obtenidas en medidas de 25cm (largo) x 12.5cm (ancho).

### 3.4. Caracterización mecánica del laminado jerárquico-multiescala

#### 3.4.1 Método de digestión para matrices termoplásticas

Este método de prueba consiste en determinar la cantidad contenida de cada uno de los constituyentes en un material compuesto empleando la norma ASTM-D3171 [86], en nuestro caso se llevaron a cabo los pasos descritos en la sección A2 procedimiento B para las tres formulaciones usando ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno.

El equipo utilizado para este procedimiento incluye: bomba de vacío, un matraz al cual se le pueda colocar el sistema de vacío, un vaso de sinterizado o embudo de Buchner con su respectivo filtro, un vaso de precipitado de 100mL, ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, una placa de calentamiento, un desecador y todo se realiza en una campana de extracción. Se cortó una muestra del menor peso posible y se pesó, también se pesó el vaso de sinterizado seco. Se colocó todo el equipo de protección que se requirió para este ensayo y se activaron los extractores de la campana. Se depositó la muestra en el vaso de precipitados de 100mL y se vertieron 20mL de ácido sulfúrico. Se calentó la placa hasta observar un cambio de coloración oscuro y la expulsión de gases. Una vez que la solución no observó cambios de coloración, se agregó un 50%(10mL) de peróxido de hidrógeno sobre la solución con el fin de oxidar la matriz. Se continuó calentado la solución hasta que la matriz se disolvió y la muestra se desintegro, dejando las fibras expuestas. Se colocó el vaso de sinterizado en el matraz en el cual se une la bomba de vacío.



a)



b)

**Figura 3.7.** a) Solución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno oxidando el material compuesto y b) fibra de carbono obtenida después del lavado y secado.

Se encendió la bomba de vacío y se procedió a lavar la fibra tres veces con agua destilada y un último lavado con acetona para asegurar la remoción de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. La muestra obtenida fue llevada al horno a 100°C por una hora y seguidamente conservada por 24 horas en un desecador para eliminar toda la humedad residual que pudiera interferir en el pesado final (ver figura 3.7).

### 3.4.2. Cálculo de la fracción del volumen en la fibra

De los resultados obtenidos en los pesos del ensayo por digestión de matriz, peso de la fibra  $W_f$  y peso de la matriz  $W_m$ , y las densidades de cada uno de los componentes del material compuesto presentadas en la tabla 3.1, densidad de la fibra  $\rho_f$  y densidad de la matriz  $\rho_m$ , el volumen de la fracción de fibra  $V_f$ , es determinado por

$$v_f = \frac{\rho_m W_f}{\rho_f W_m + \rho_m W_f} \quad (1)$$

Donde se asume que el contenido de espacio vacío en el material compuesto es despreciable [86].

### 3.4.3. Determinación del contenido de espacio vacío en el material compuesto

Para poder realizar el cálculo de contenido de espacios vacíos en el material compuesto es necesario llevar a cabo el método de digestión de matriz, de la misma manera se tiene que calcular la densidad del material compuesto.

$$\rho_c = \frac{W}{V} \quad (2)$$

Donde  $W$  y  $V$  son el peso y el volumen del material compuesto respectivamente. Para calcular el contenido de vacío se considera lo siguiente para las diversas fracciones de volumen:

$$v_f + v_m + v_v = 1 \quad (3)$$

Donde los subíndices f, m y v representan la fibra, la matriz y el contenido de vacío respectivamente. De la ecuación 3 se puede obtener la siguiente expresión para calcular el contenido de aire

$$v_v = 1 - \frac{(W_f/\rho_f + W_m/\rho_m)\rho_c}{W} \quad (4)$$

En donde  $W_f$ ,  $W_m$ , and  $W$  representan el peso de la fibra, la matriz y el peso del compuesto respectivamente ( $W_f + W_m = W$ ). Este método permite verificar que el contenido de vacío en el material compuesto se encuentre en rangos aceptables (P.ej. <1%) [87].

**Tabla 3.1.** Valores de densidad para los materiales empleados en los cálculos.

Material	Fibra de Carbono SikaWrap-301	Matriz termoplástica PEAD
Densidad	1.75gr/cm <sup>3</sup>	0.96gr/cm <sup>3</sup>

**Tabla 3.2.** Valores de densidad para las tres formulaciones, volumen de refuerzo y contenido de aire.

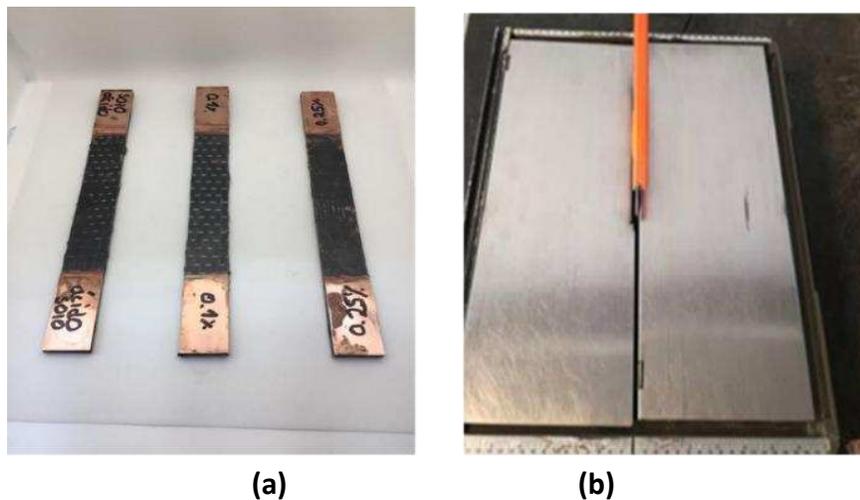
Medición de densidades y contenido de vacío			
	Probeta		
	Probeta solo ácido	Probeta con 0.1% de grafeno	Probeta con 0.25% de grafeno
Densidad (gr/cm3)	1.17	1.24	1.18
Contenido de vacío (Norma ASTM-D3171 )	5.80%	3.77%	5.70%

#### 3.4.4. Obtención de probetas para caracterización a tensión

Para obtener las probetas a tensión de los laminados fabricados unidireccionales se siguió la norma ASTM D3039 [88]. Las medidas requeridas para estas probetas son de 2.5 cm de ancho por 25 cm de largo. También se recomienda el uso de tabs para evitar dañar el material

compuesto con las mordazas durante el ensayo a tensión. Para este ensayo la dirección de las fibras a  $0^{\circ}$  es el eje principal de las probetas.

Para la fabricación de las probetas se utilizó un equipo de corte de disco de diamante que cuenta con un espacio para la colocación del refrigerante (ver figura 3.8). El corte en un material compuesto implica una serie de condicionamientos diferentes al corte convencional de metales.



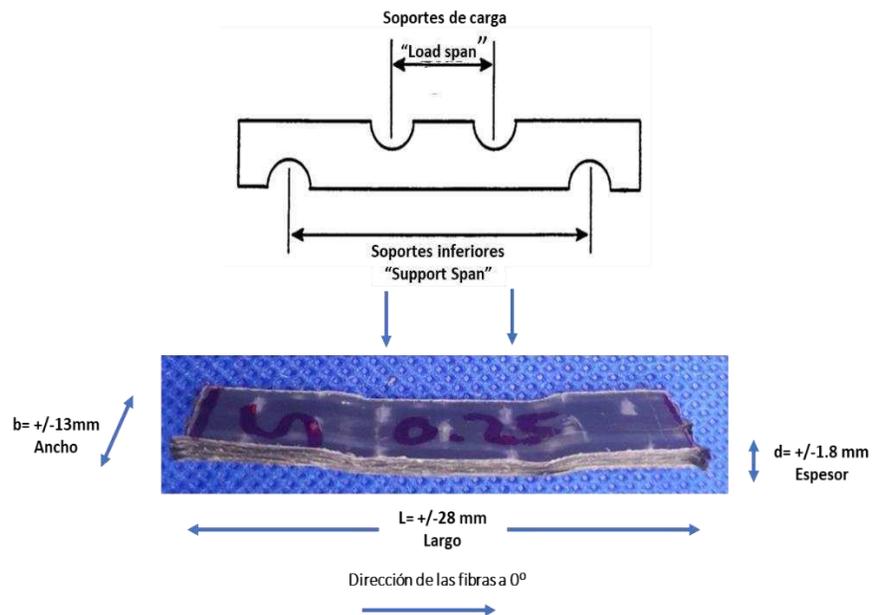
**Figura 3.8.** Probetas para ensayo a tensión. a) probetas obtenidas y b) equipo de corte diamante.

Se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones: 1) Las temperaturas alcanzadas durante el proceso deben encontrarse dentro de un intervalo permitido por el material polimérico que compone la matriz, ya que una temperatura elevada no es conveniente. 2) La baja conductividad térmica de los materiales compuestos hace que la disipación de la mayor parte de la energía calorífica generada durante el corte sea disipada a través de la herramienta utilizada. La energía calorífica no disipada resulta en un aumento de la temperatura en el corte. 3) El uso de líquidos refrigerantes puede modificar las propiedades mecánicas debido a la absorción del líquido y la diferencia que existe entre los coeficientes de dilatación térmica de las fibras y la matriz favorece la aparición de esfuerzos residuales, siendo estos mayores cuanto mayor sea el gradiente de temperatura.

Por todo lo antes mencionado, el corte para la obtención de las probetas es un paso crítico. Se realizó el corte del material utilizando agua como refrigerante para minimizar la elevación de la temperatura en el material. Los tabs se fabricaron de placas fenólicas y se adhirieron a las probetas con un adhesivo (Loctite) dejando en reposo las muestras durante siete días.

### 3.4.5. Obtención de probetas para caracterización a flexión a cuatro puntos

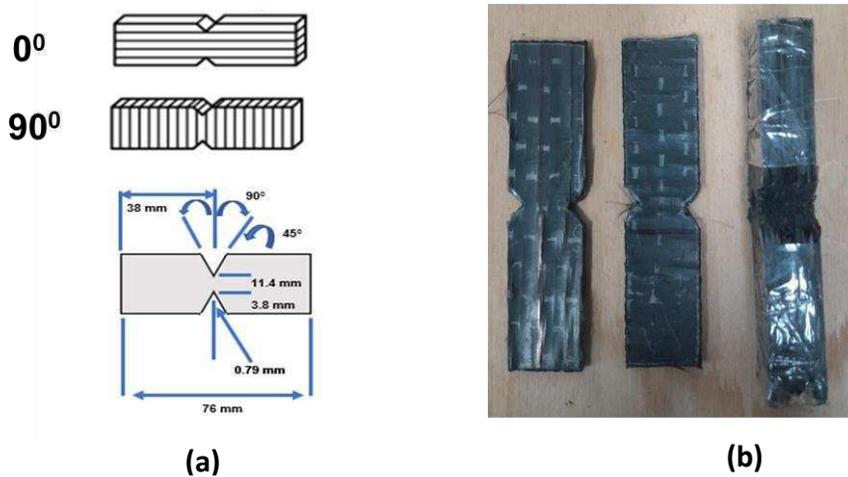
Para la fabricación de las probetas a flexión a cuatro puntos se siguió la norma ASTM D6272 [89]. Se utilizó el mismo equipo de corte de disco de diamante utilizado para cortar las probetas de tensión. Las medidas para las probetas se especifican en esta norma en el apartado 7.2.1. para materiales con un espesor ("depth") de 1.6 mm o mayor y este no debe de exceder el ancho de la probeta ("width"), también se debe de tener en cuenta que la distancia entre los soportes inferiores debe ser 16 veces ( $\pm 1$ ) el espesor de la muestra, para cumplir con estas medidas las probetas se cortaron como se muestra en la figura 3.9, la orientación de las fibras a  $0^\circ$  es en la dirección perpendicular al eje de carga aplicada durante el ensayo y el load span es  $\frac{1}{2} L$ .



**Figura 3.9.** Probetas para ensayo a flexión a cuatro puntos.

### 3.4.6. Obtención de probetas para caracterización a cortante

Para la fabricación de las probetas a cortante se siguió la norma ASTM D5379 [90], el laminado elaborado para este ensayo es unidireccional de fibras continuas y con un espesor de  $\pm 3$  mm. Se cortaron probetas con las fibras orientadas en ambas direcciones, de tal manera que las fibras estén a  $0^\circ$  a lo largo de la probeta y también a  $90^\circ$ , esto es, paralelas a la dirección del eje de carga (ver figura 3.10). Para realizar la muesca se utilizó una herramienta de corte en forma de v a  $45^\circ$ .



**Figura 3.10.** Probetas para ensayo a cortante, (a) Orientación de las fibras con respecto al plano de carga con medidas y (b) Probeta a cortante con muesca a  $45^\circ$ .

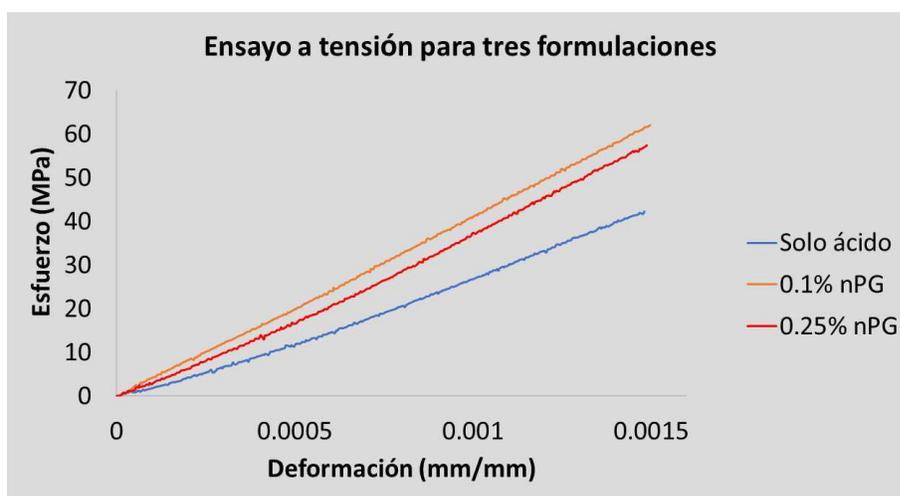
## 3.5. Resultados y discusión

### 3.5.1. Propiedades a tensión del laminado

Se realizaron distintos intentos para la adhesión de las tabs y evitar dañar el material durante este ensayo. Sin embargo, debido a que la matriz polimérica PEAD posee una baja energía de superficie, en particular una baja proporción de regiones polares, así como una falta de grupos funcionales [91] fue difícil adherir los tabs en los puntos de aplicación de carga. Se logró obtener el módulo elástico a tensión para las tres formulaciones con la ayuda de un extensómetro. Los resultados del módulo elástico se muestran en la tabla 3.3 con su respectiva desviación estándar.

**Tabla 3.3.** Valores del módulo elástico para las tres formulaciones con desviación estándar.

Tabla de resultados Módulo Elástico			
	Probeta		
	Probeta solo ácido	Probeta con 0.1% de grafeno	Probeta con 0.25% de grafeno
Módulo Elástico (GPa)	31.43 ( $\pm 0.88$ )	43.50 ( $\pm 1.94$ )	32.47 ( $\pm 1.84$ )



**Figura 3.11.** Ensayo a tensión del laminado con fibras en la dirección de carga aplicada. Curva esfuerzo-deformación.

Cuando se cargan nanopartículas a la fibra estas jugaran el rol de forma esquelética en el material compuesto y el deslizamiento de las cadenas moleculares en la matriz estará limitado debido al número de puntos entrecruzamiento físicos entre la fibra-nanopartícula-matriz [92-95]. La gráfica 3.11 muestra que la pendiente con mejor módulo es para los especímenes con 0.1% nPG con una mejora de hasta el 39% respecto a la formulación con tratamiento solo ácido. No se presentan mejoras para los especímenes con 0.25% nPG ya que las aglomeraciones en la interfase pueden ser precursores a una baja adherencia interfacial [96]. Esto también se evidencio con los resultados obtenidos tanto por MEB y MFA que se muestran en la figura 2.7 y 2.8 respectivamente.

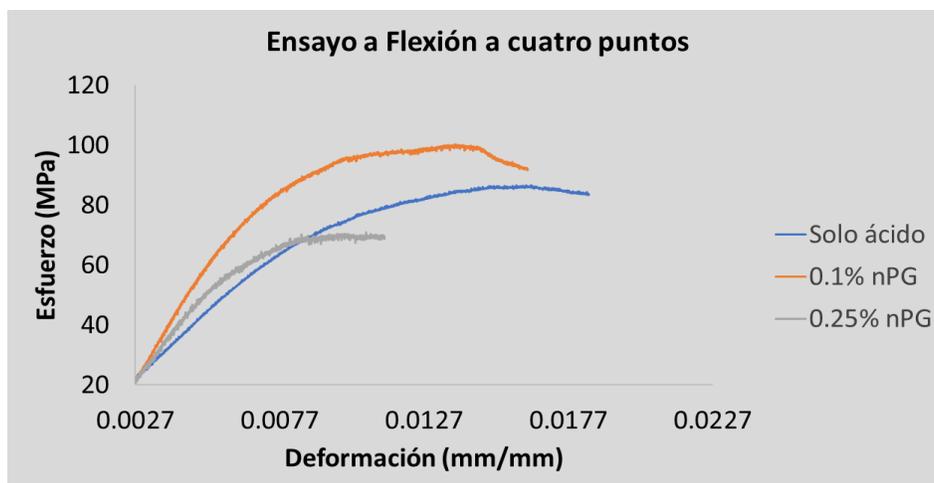
### 3.5.2. Propiedades de flexión a cuatro puntos del laminado

La prueba de flexión a lo largo de la dirección de las fibras se considera importante en la caracterización de un material laminado. Específicamente, el ensayo a flexión a cuatro puntos que es usado para la evaluación mecánica del material ya que la porción central de la probeta comprendida entre los puntos de aplicación de carga (load span) está sujeta a una flexión pura, y cero esfuerzos de corte [97]. Los resultados del ensayo a flexión se muestran en la tabla 3.4, y en la figura 3.12. La formulación con 0.1% nPG mostraron mejoras de hasta el 25% en el esfuerzo máximo de flexión con respecto a la fibra con tratamiento solo ácido, en  $\frac{1}{2} L$  para el cálculo del esfuerzo máximo, deformación máxima y modulo elástico se emplearon las ecuaciones (6), (10) y (12) descritas en la norma D6272 [89] respectivamente.

**Tabla 3.4.** Resultados para las tres formulaciones con desviación estándar para los ensayos a flexión (Esfuerzo máximo, Módulo elástico y Deformación máxima).

	RESULTADOS DE FLEXIÓN A CUATRO PUNTOS		
	Probeta		
	Probeta solo ácido	Probeta con 0.1% de grafeno	Probeta con 0.25% de grafeno
Esfuerzo máximo de flexión (MPa)	80.1 ( $\pm 1.06$ )	99.8 ( $\pm 1.08$ )	73.8 ( $\pm 2.93$ )
Módulo Elástico (GPa)	3.57 ( $\pm 0.19$ )	11.84 ( $\pm 0.17$ )	11.55 ( $\pm 0.17$ )
Deformación máxima (mm/mm)	0.0221 ( $\pm 0.002922$ )	0.0188 ( $\pm 0.001131$ )	0.0168 ( $\pm 0.001800$ )

La gráfica obtenida para las tres formulaciones con los valores representativos obtenidos se puede observar una pendiente más pronunciada para la formulación con 0.1% nPG, pero para el caso de la formulación con 0.25% nPG se presenta una caída en la pendiente y en su resistencia máxima a la flexión. Esto puede deberse a las aglomeraciones de nanohojuelas de grafeno en la interfase las cuales pueden resultar en concentraciones de esfuerzo, además, que al incrementar la cantidad de nanopartículas sobre las fibras esto puede ocasionar una mayor presencia de burbujas de aire en la interfase [97] de igual forma se reduce la ductilidad en flexión como se observa en el grafico para la formulación con 0.25% nPG, los resultados que se muestran en la tabla 3.2 confirman esta hipótesis. Otras investigaciones han obtenido resultados similares para materiales compuestos en su interfase, inclusive con otro tipo de nanopartículas [98].



**Figura 3.12.** Ensayo a flexión del laminado para tres formulaciones.

### 3.5.3. Propiedades a cortante del laminado

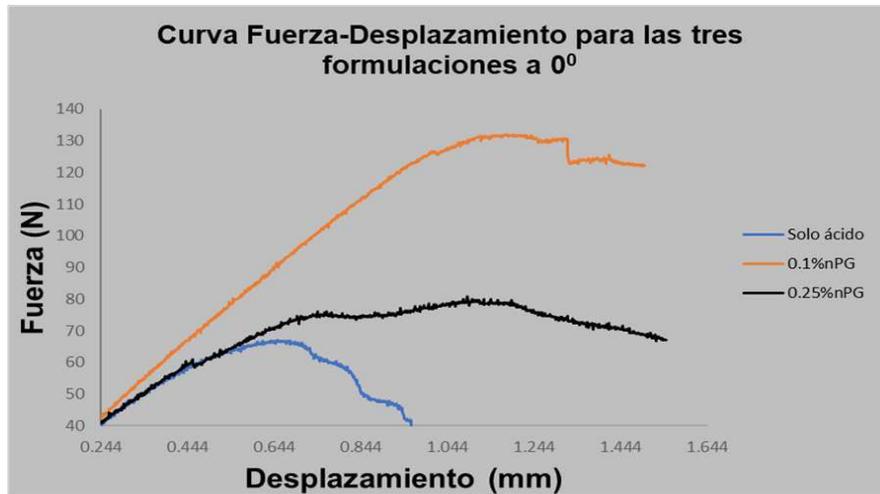
En la tabla 3.5 se muestran los resultados obtenidos para la resistencia máxima cortante de las tres formulaciones a  $0^{\circ}$  y  $90^{\circ}$  con respecto a la dirección de las fibras.

**Tabla 3.5.** Resultados para las tres formulaciones con desviación estándar para los ensayos a cortante a  $0^{\circ}$  y  $90^{\circ}$  con respecto a la dirección de las fibras.

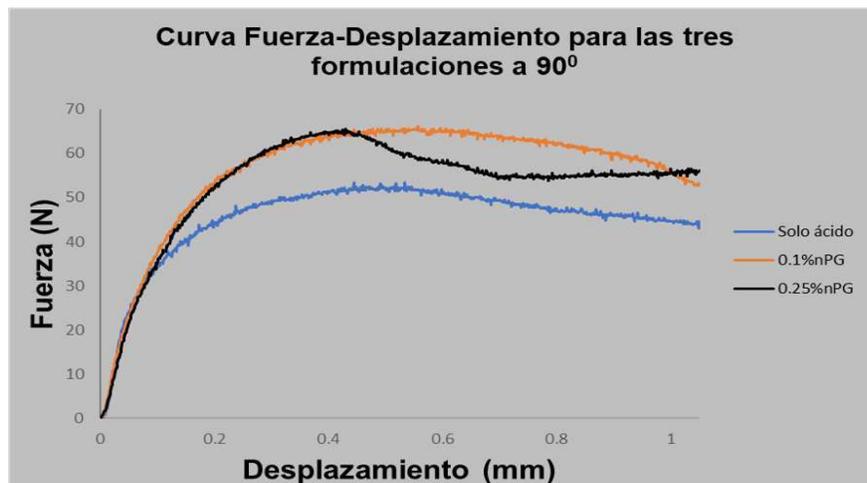
DIRECCIÓN DE LAS FIBRAS	RESULTADOS DE RESISTENCIA MÁXIMA CORTANTE		
	Formulación		
	Probeta solo ácido (MPa)	Probeta con 0.1% de grafeno (MPa)	Probeta con 0.25% de grafeno (MPa)
<b><math>0^{\circ}</math></b>	2.20 ( $\pm 0.60$ )	2.88 ( $\pm 0.31$ )	1.88 ( $\pm 0.36$ )
<b><math>90^{\circ}</math></b>	1.50 ( $\pm 0.54$ )	1.96 ( $\pm 0.31$ )	1.94 ( $\pm 0.03$ )

Los valores más altos son para la formulación con 0.1% nPG con respecto a las fibras de solo tratamiento ácido en ambas direcciones de fibras en el laminado. Esto se confirma con la representación gráfica de los máximos valores obtenidos durante este ensayo en la figura 3.13 y 3.14. Asimismo, los valores de resistencia cortante son menores en la dirección a  $90^{\circ}$  debido a

que la falla para un material unidireccional cuando se aplica una carga constante es usualmente paralela a la dirección de las fibras debido a la baja resistencia que presenta la matriz [99].



**Figura 3.13.** Ensayo a cortante del laminado para tres formulaciones a  $0^{\circ}$  con respecto a la dirección de las fibras.



**Figura 3.14.** Ensayo a cortante del laminado para tres formulaciones a  $90^{\circ}$  con respecto a la dirección de las fibras.



(a)



(b)



**Figura 3.15.** (a) Ensayo a cortante del laminado a  $90^\circ$  con respecto a la dirección de las fibras y (b) Falla presentada durante el ensayo a cortante a  $90^\circ$ .

La figura 3.15 muestra el tipo de falla presentando aceptable [84] en donde las fibras se encuentran a  $90^\circ$  durante el ensayo en el que la matriz domina la resistencia de carga, en este tipo de fallas el estrés cortante es puro a lo largo de la muesca [100], además en la figura 3.13 la rigidez con la formulación 0.1% nPG aumento considerablemente en comparación con las demás formulaciones, esto confirma que la apropiada distribución de nanopartículas en la interfase puede mejorar el amarre mecánico fibra-matriz.

## CONCLUSIONES

El presente trabajo se estudió el efecto de la incorporación de nanohojuelas de grafeno (nPG) en concentraciones de 0.1%nPG y 0.25%nPG en un material compuesto multiescala jerárquico reforzado con fibras de carbono unidireccionales, la base para evaluar el material fue la formulación con solo tratamiento ácido sobre las fibras. Previo a la manufactura del material compuesto se evaluó el depósito de las nPG sobre las fibras de carbono a través de la técnica de microscopia electrónica de barrido (MEB) donde se detectó un aumento de aglomeraciones en la formulación con 0.25%nPG en la superficie de la fibra de carbono y una mejor dispersión de nanopartículas con un porcentaje de 0.1%nPG. Igualmente se llevó a cabo la medición de la rugosidad de las fibras para las tres formulaciones obteniéndose valores mayores para las fibras con un porcentaje de 0.25%nPG dando una rugosidad máxima de 48.48 nm, este resultado concuerda con la formación de aglomeraciones que se observan en las imágenes obtenidas a través de la microscopia de fuerza atómica (FMA) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Por otro lado, para confirmar la funcionalización de las nPG con el agente de acoplamiento Z6040 se realizó un FT-IR de las nPG prístinas y silanizadas, presencia de picos a  $1209\text{ cm}^{-1}$  causado por los enlaces -C-O-C- presentes en el grupo epóxido, así como el pico de estiramiento a  $910\text{ cm}^{-1}$  asociado a la presencia de los enlaces -Si-O-Si-. De igual manera a través de FT-IR se estudió la estructura química de las fibras de carbono con tratamiento oxidativo y con 0.1%nPG-agente de acoplamiento A-172 estos resultados mostraron la presencia de grupos funcionales carbonilos y carboxilos para la fibra con tratamiento ácido y para la fibra con 0.1%nPG la presencia de los enlaces -Si-O-Si- y Si-OH, indicando con esto la existencia del recubrimiento de silano sobre la superficie de las fibras además de que al introducir las nPG sobre la superficie de las fibras se observa la aparición de un estiramiento simétrico en las bandas  $1481\text{ cm}^{-1}$  y  $1531\text{ cm}^{-1}$  por la presencia del grupo carboxilato, esto también es atribuible a los abundantes grupos carboxilos presentes en los grupos funcionales de las nPG, la aparición del pico a  $956\text{ cm}^{-1}$  es atribuible a la presencia del enlace vinil -C=C- que se encuentra en la molécula del agente de acoplamiento vinil silano, con estos resultados se pudo confirmar la presencia de sitios activos para poder promover el adecuado enlace en la interfase fibra-matriz.

El proceso de manufactura para la fabricación del material laminado unidireccional fue a través del moldeo por termocompresión, se empleó un molde horizontal en la dirección de las fibras y se observó un flujo continuo de matriz a través de los orificios del molde, esto promueve la humectación de las fibras en esa misma dirección. Con el fin de evaluar la microestructura del material compuesto y determinar la cantidad contenida de cada uno de los constituyentes en el

material se empleó el método de digestión para matrices termoplásticas dando como resultado una fracción de fibras de hasta un 40% así como un contenido de vacío máximo de 5.8% para la formulación con solo tratamiento ácido.

Por otro lado, se evaluaron las propiedades mecánicas de los laminados encontrándose que la formulación con mejores resultados es la fibra con un depósito de 0.1% nPG, de las cuales se obtuvo una mejora en el módulo elástico a tensión de hasta 38%, la resistencia a la flexión aumento un 25%, y para el ensayo de cortante se tienen mejoras de hasta un 31% en direcciones de carga a  $0^{\circ}$  y  $90^{\circ}$  respecto a la orientación de las fibras. Por lo anterior la formulación de 0.1% nPG es la que presenta un mejor rendimiento mecánico. Se concluye entonces que al depositar nanohojuelas de grafeno a bajos porcentajes y con la metodología empleada en este trabajo, se puede mejorar de manera significativa la zona interfacial en un material compuesto de matriz termoplástica.

## REFERENCIAS

- [1] Deborah D.L. Chung. Composite materials, science and applications, 2nd ed.; Springer, New York USA, 2010; p.1.
- [2] F.C. Campbell. Structural composite materials, 1st ed. Ohio USA, ASM internacional, 2010; pp. 1-9.
- [3] Edie, D. D., Lickfield, G. C., Drews, M. J., Ellison, M. S., Allen, L. E., McCollum, J. R. & Baucom, R. M. (1989). Thermoplastic coating of carbon fibers. *Advances in Thermoplastic Matrix Composite Materials*, ASTM STP, 1044, pp. 50-61.
- [4] S R Reid and G Zhou. Impact behavior of fibre-reinforced composite materials and structures, 1st ed. CRC, Cambridge, 2000; pp.2-7.
- [5] P.K Mallick, *Processing of Polymer Matrix Composites*, 1st ed. CRC, FL USA, 2018. pp.265-266.
- [6] Adam Pearson, Wei Jian Liao, Yasemin Kazemi, Mark Duncan, Eric Slingerland, Adel Kakroodi, Marcus Heydrich, Ahmed Hammami, Hani E. Naguib. Fiber-matrix adhesion between high-density polyethylene and carbon fiber, *Polymer Testing*, Volume 105, 2022, 107423.
- [7] Zhang, T., Cheng, Q., Xu, Z., Jiang, B., Wang, C., & Huang, Y. (2019). Improved interfacial property of carbon fiber composites with carbon nanotube and graphene oxide as multi-scale synergetic reinforcements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 125, 105573.
- [8] Quanxiang Li, Jeffrey S. Church, Mino Naebe, Bronwyn L. Fox. Interfacial characterization and reinforcing mechanism of novel carbon nanotube – Carbon fibre hybrid composites, *Carbon*, Volume 109, 2016, pp. 74-86.
- [9] Chen, Lei & Jin, Hao & Xu, Zhiwei & Shan, Mingjing & Tian, Xu & Yang, Caiyun & Wang, Zhen & Cheng, Bowen. (2014). A design of gradient interphase reinforced by silanized graphene oxide and its effect on carbon fiber/epoxy interface. *Materials Chemistry and Physics*, pp. 186-196.

- [10]** Abad Arcos-Alomía, Pascual Bartolo-Pérez, Alex Valadez-González, Pedro Jesús Herrera-Franco. Enhancement of the in-plane and pin-load bearing behavior of a quasi-isotropic carbon fiber/epoxy matrix multi-scale laminate by modifying the fiber-matrix interphase using graphene nanoplatelets, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 9, Issue 6, 2020, p.13855-13869.
- [11]** Chong-Guang Zang, Xiang-Dong Zhu, Qing-Jie Jiao. (2015). Enhanced mechanical and electrical properties of nylon-6 composite by using carbon fiber/graphene multiscale structure as additive, *Applied Polymer Science*, Volume 132, Issue 19.
- [12]** Nanying Ning, Wei Zhang, Jiajie Yan, Fan Xu, Tiannan Wang, Hao Su, Changyu Tang, Qiang Fu. Largely enhanced crystallization of semi-crystalline polymer on the surface of glass fiber by using graphene oxide as a modifier, *Polymer*, Volume 54, Issue 1, 2013, pp. 303-309.
- [13]** Xiaoqing Zhang, Xinyu Fan, Chun Yan, Hongzhou Li, Yingdan Zhu, Xiaotuo Li, and Liping Yu. Interfacial Microstructure and Properties of Carbon Fiber Composites Modified with Graphene Oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2012 4 (3), pp.1543-1552.
- [14]** Haibing Ning. *Thermoplastic Composites Principles and Applications*. Degruyter 2022, Boston USA. ISBN 978-1-5015-1903-1. pp.1-5,152-153.
- [15]** Visakh, P. M., & Morlanes, M. J. M. (2015). Polyethylene-based blends, composites and nanocomposites. John Wiley & Sons. Chapter 1.
- [16]** Jiang, X., & Drzal, L. T. (2010). Multifunctional high density polyethylene nanocomposites produced by incorporation of exfoliated graphite nanoplatelets 1: morphology and mechanical properties. *Polymer composites*, 31(6), pp.1091-1098.
- [17]** Ever J. Barvero. *Composite Materials Design*, 3rd edition, CRC Press, 2018. Chapter 3.
- [18]** Schwartz, M. M. *Composite Materials Handbook*. McGraw-Hill, New York, NY, 2nd edition, (1992) p.4.

- [19]** Peebles, L.H. (1995). Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties (1st ed.). CRC Press, pp.43-57
- [20]** Talreja, R. Fatigue of Composite Materials. Technomic, Lancaster, PA, (1987), Chapter 3.
- [21]** McMahon, P. E. (1984). Thermoplastic carbon fibre composites. In Developments in Reinforced Plastics-4 (pp. 1-30). Springer, Dordrecht.
- [22]** Mondal, T., Bhowmick, A. K., Ghosal, R., & Mukhopadhyay, R. (2018). Expanded graphite as an agent towards controlling the dispersion of carbon black in poly (styrene-co-butadiene) matrix: An effective strategy towards the development of high-performance multifunctional composite. *Polymer*, 146, pp. 31-41.
- [23]** Pramendra K. Bajpai, Inderdeep Singh. Reinforced Polymer Composites, processing, characterization and post life cycle assessment. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2020. p.165.
- [24]** J. Amador Noya. Estudio del Óxido de Grafeno Funcionalizado con un Agente de Acoplamiento Tipo Silano Para Analizar el Grado de Dispersión, Propiedades Mecánicas y Antiflama de Nanocompuestos Híbridos de Polipropileno con Vermiculita o Hidróxido de Magnesio, Tesis Maestro en Tecnología de Polímeros, CIQA, Saltillo, Coahuila, 2019.
- [25]** Chamoli, P., Banerjee, S., Raina, K.K., Kar, K.K. (2020). Characteristics of Graphene/Reduced Graphene Oxide. In: Kar, K. (eds) Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I. Springer Series in Materials Science, vol 300, pp.155-177.
- [26]** Chaudhry, A. U., Lonkar, S. P., Chudhary, R. G., Mabrouk, A., & Abdala, A. A. (2020). Thermal, electrical, and mechanical properties of highly filled HDPE/graphite nanoplatelets composites. *Materials Today: Proceedings*, 29, pp. 704-708.
- [27]** Huanmin Li, Xu-Ming Xie, Polyolefin-functionalized graphene oxide and its GO/HDPE nanocomposite with excellent mechanical properties, *Chinese Chemical Letters*, Volume 29, Issue 1, 2018, pp.161-165.

- [28] Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner, R. B., & Wallace, G. G. (2008). Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology*, 3(2), pp.101-105.
- [29] Si, Y., & Samulski, E. T. (2008). Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 20(21), pp. 6792-6797.
- [30] Li, N., Yang, X., Bao, F., Pan, Y., Wang, C., Chen, B., Zong, L., Liu, C., Wang, J., & Jian, X. (2019). Improved Mechanical Properties of Copoly (Phthalazinone Ether Sulphone) s Composites Reinforced by Multiscale Carbon Fibre/Graphene Oxide Reinforcements: A Step Closer to Industrial Production. *Polymers*, 11(2), p.237.
- [31] McCrary-Dennis, M. C., & Okoli, O. I. (2012). A review of multiscale composite manufacturing and challenges. *Journal of reinforced plastics and composites*, 31(24), pp.1687-1711.
- [32] Ku-Herrera J, Pinto B, La Saponara V, Castro R, Avilés F. Tailored Self-sensing of Failure Mechanisms in Glass Fiber/Carbon Nanotube/Vinyl Ester Multiscale Hierarchical Composites Loaded in Tension. *J Multifunction Composites*. 2014; pp.171–81.
- [33] Zhang, H., & Peijs, T. (2020). Multifunctional composites based on hierarchical micro–nanostructures: design, manufacturing, properties, and applications in Fiber-Reinforced Nanocomposites: Fundamentals and Applications, Elsevier, pp.183-198.
- [34] Rehman S, Gomez J, Villaro E, Cossey D, Karagiannidis PG. Bio-Based Epoxy/Amine Reinforced with Reduced Graphene Oxide (rGO) or GLYMO-rGO: Study of Curing Kinetics, Mechanical Properties, Lamination and Bonding Performance. *Nanomaterials*. 2022, pp. 222.
- [35] Bhowmik, Koushik & Pramanik, Sourav & De, Goutam. (2012). Covalently functionalized reduced graphene oxide by organically modified silica: A facile synthesis of electrically conducting black coatings on glass. *Journal of Material Chemistry*.
- [36] WANG, Xin, et al. Preparation of UV-curable functionalized graphene/polyurethane acrylate nanocomposite with enhanced thermal and mechanical behaviors. *Reactive and Functional Polymers*, 2013, vol. 73, no 6, pp. 854-858.

- [37] Hoepfner, Jean & Pezzin, Sergio. (2016). Functionalization of carbon nanotubes with (3-glycidyloxypropyl)-trimethoxysilane: Effect of wrapping on epoxy matrix nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol.133.
- [38] Zhang, Jiazhi & Li, Chang & Yan, Kelan & Shen, Liming & Bao, Ningzhong. (2019). Influence of the Aspect Ratio of Sodium Iron Titanate Whiskers on the Mechanical and Tribological Performances of Fluorocarbon Composite Coatings. *Coatings*. Vol. 9. pp. 683.
- [39] Julie A. McCormick, Joseph R. Royer, C. Robin Hwang, Saad A. Khan, Tailored rheology of a metallocene polyolefin through silane grafting and subsequent silane crosslinking, *polymer physics*, Volume 38, Issue 38, 2020, pp. 2468-2479
- [40] S.M. Sapuan, K.F. Tamrin, Y. Nukman, Y.A. El-Shekeil, M.S.A. Hussin, S.N.A. Aziz, 1.8 Natural Fiber-Reinforced Composites: Types, Development, Manufacturing Process, and Measurement, Editor(s): MSJ Hashmi, *Comprehensive Materials Finishing*, Elsevier, 2017, pp.203-230.
- [41] Leonar Hallaway, *Hanbook of Polymer Composites for Engineers*, 1<sup>st</sup> ed. Woodhead, Cambridge, 1994, pp.88-89.
- [42] Díez-Pascual, A.M., Naffakh, M., Gonzalez-Dominguez, J.M., Anson, A., Martinez-Rubi, Y., Martinez, M.T., et al., 2010a. High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-I.
- [43] Sonmez FO, Hahn HT. Analysis of the On-Line Consolidation Process in Thermoplastic Composite Tape Placement. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 1997, pp.543-572.
- [44] T. G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery and S. Wineman, *Journal of Composite Materials* 1987, p.650.
- [45] Díez-Pascual, A. M., Naffakh, M., Marco, C., Gómez-Fatou, M. A., & Ellis, G. J. (2014). Multiscale fiber-reinforced thermoplastic composites incorporating carbon nanotubes: A review. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 18(2), pp.62-80.

- [46] Zhang, L., Su, D., Jin, L., & Li, C. (2012). Polyamide 6 composites reinforced with glass fibers modified with electrostatically assembled multiwall carbon nanotubes. *Journal of Materials Science*, 47(14), pp. 5446-5454.
- [47] Krishan K. Chawla, (2013). *Composite Materials, Science and Engineering*, 3rd edition. Chap. 4.
- [48] Shofner, M. L. (2015). Hierarchical Composites Containing Carbon Nanotubes. In *Hybrid and Hierarchical Composite Materials*, Springer, (pp. 319-356).
- [49] Liu, L., Yan, F., Li, M., Zhang, M., Xiao, L., Shang, L., & Ao, Y. (2018). Improving interfacial properties of hierarchical reinforcement carbon fibers modified by graphene oxide with different bonding types. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 107, pp. 616-625.
- [50] Myreyli E. Pérez. Estudio de los campos de desplazamiento en la vecindad de una grieta en un material compuesto de fibras de carbono modificadas con nanohojuelas de grafeno y matriz epóxica, Tesis maestría en materiales poliméricos, CICY, Mérida, Yuc., 2022.
- [51] Abad Arcos. Análisis del efecto de la modificación interfacial fibra-matriz con nanoplaquetas de grafeno de un laminado multiescala a base de fibra de carbono- resina epóxica en las propiedades mecánicas y en su aplicación en una unión mecánica.
- [52] Gaixia Zhang, Shuhui Sun, Dequan Yang, Jean-Pol Dodelet, Edward Sacher, "The Surface Analytical Characterization of Carbon Fibers Functionalized by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub> Treatment," *Carbon*, vol. 46, no. 2, 2008, pp. 196-205.
- [53] N.T. Kamar, M.M. Hossain, A. Khomenko, M. Haq, L.T DrZal, y A. Loos, "Interlaminar reinforcement of glass fiber/epoxy composites with graphene nanoplatelets ", *Compos. Part A Appl. Sci. Manu.*, vol.70, 2015, pp. 82-92.
- [54] Mohammad Mynul Hossain, Anton Khomenko, Mahmood Haq, Lawrence T. Drzal, Alfred Loos, Nicholas T. Kamar, "Interlaminar Reinforcement of Glass Fiber/Epoxy Composites with Graphene Nanoplatelets," *Composites: Part A*, vol. 70, pp. 82-92, 2015.

- [55] Wenzhen Qin, Frederic Vautard, Lawrence T. Drzal, Junrong Yu, "Mechanical and Electrical Properties of Carbon Fiber Composites with Incorporation of Graphene Nanoplatelets at The Fiber–Matrix Interphase," *Composites: Part B*, vol. 69, 2015 pp. 335-341.
- [56] H. Fukushima, R. Jurek, and L. T. Drzal, "Carbon Fiber / Graphite Nano Platelet Hybrid Composites," Edinburgh, UK, 2009.
- [57] He, M., Li, Y., Qiao, B., Ma, X., Song, J., & Wang, M. (2015). Effect of dicumyl peroxide and phenolic resin as a mixed curing system on the mechanical properties and morphology of TPVs based on HDPE/ground tire rubber. *Polymer composites*, 36(10), pp.1907-1916.
- [58] Shieh, Y. T., & Tsai, T. H. (1998). Silane grafting reactions of low-density polyethylene. *Journal of applied polymer science*, 69(2), pp. 255-261.
- [59] Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), pp. 806-819.
- [60] Alejandro May-Pat, Alex Valadez-González, Pedro J. Herrera-Franco, Effect of fiber surface treatments on the essential work of fracture of HDPE-continuous henequen fiber-reinforced composites, *Polymer Testing*, Volume 32, Issue 6, 2013, pp.1114-1122.
- [61] Ma, WS., Li, J., Deng, BJ. et al. Preparation and characterization of long-chain alkyl silane-functionalized graphene film. *J Mater Sci* Vol. 48, 2013, pp.156–161.
- [62] Kudin, Konstantin N., et al. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano letters*, Vol. 8, 2008, pp. 36-41.
- [63] Muzyka R, Drewniak S, Pustelny T, Chrubasik M, Gryglewicz G. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials*. 2018; 11(7):1050.
- [64] Siu-Ming Yuen, Chen-Chi M. Ma, Chin-Lung Chiang, Chih-Chun Teng, "Morphology and Properties of Aminosilane Grafted MWCNT/Polyimide Nanocomposites", *Journal of Nanomaterials*, vol. 1, 2008.

- [65]** Shifeng Hou, Shujun Su, Marc L. Kasner, Pratik Shah, Krutika Patel, Clemonne John Madarang, Formation of highly stable dispersions of silane-functionalized reduced graphene oxide, *Chemical Physics Letters*, Volume 501, 2010, pp. 68-74.
- [66]** Yang, Huafeng & Li, Fenghua & Shan, Changsheng & Han, Dongxue & Zhang, Qixian & Niu, Li & Ivaska, Ari. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 19, 2009, pp.4632-4638.
- [67]** Hemraj-Benny, Tirandai; WONG, Stanislaus S. Silylation of single-walled carbon nanotubes. *Chemistry of materials*, 2006, vol. 18, no 20, pp. 4827-4839.
- [68]** Wang L, Liu N, Guo Z, Wu D, Chen W, Chang Z, Yuan Q, Hui M, Wang J. Nitric Acid-Treated Carbon Fibers with Enhanced Hydrophilicity for *Candida tropicalis* Immobilization in Xylitol Fermentation, *Materials (Basel)*, 2016.
- [69]** Rahmanian, Saeed & Abdul Rashid, Suraya & Zahari, Rizal & Zainudin, Synthesis of vertically aligned carbon nanotubes on carbon fiber, *Applied Surface Science*, 2013, pp. 424-428.
- [70]** Feng, Ailing & Pan, Chen & Wang, Yiqun, The Behavior of Acid Treating Carbon Fiber and the Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Phenolic Resin Matrix Composites, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, pp. 3786-3791.
- [71]** Eyckens, Dan & Stojcevski, Filip & Hendlmeier, Andreas & Randall, James & Hayne, David & Stanfield, Melissa & Newman, Ben & Vukovic, Filip & Walsh, Tiffany & Henderson, Luke, Carbon fibre surface chemistry and its role in fibre-to-matrix adhesion. *Journal of Materials Chemistry*, 2021.
- [72]** Cheng S, Li N, Pan Y, Wang B, Hao H, Hu F, Liu C, Chen Y, Jian X, Establishment of Silane/GO Multistage Hybrid Interface Layer to Improve Interfacial and Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Poly (phthalazinone ether ketone) Thermoplastic Composites. *Materials (Basel)*, 2021.

- [73]** Sibeko, Motshabi & Luyt, Adriaan, Preparation, and characterisation of vinylsilane crosslinked low-density polyethylene composites filled with nano clay, *Polymer Bulletin*, 2014, pp. 637-657.
- [74]** Zhihong Wu and Charles U. Jr. Pittman and Steven David Gardner, Nitric acid oxidation of carbon fibers and the effects of subsequent treatment in refluxing aqueous NaOH, *journal Carbon*, volume 33, pp.597-605.
- [75]** Tiwari, J. Bijwe, Surface Treatment of Carbon Fibers - A Review, *Procedia Technology*, Volume 14, 2014, pp. 505-512.
- [76]** Yan Li, Han Zhang, Yi Liu, Huasheng Wang, Zhaohui Huang, Ton Peijs, Emiliano Bilotti, Synergistic effects of spray-coated hybrid carbon nanoparticles for enhanced electrical and thermal surface conductivity of CFRP laminates, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 105, 2018, pp. 9-18.
- [77]** Han Zhang, Yi Liu, Manabu Kuwata, Emiliano Bilotti, Ton Peijs, Improved fracture toughness and integrated damage sensing capability by spray coated CNTs on carbon fibre prepreg, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 70, 2015, pp. 102-110.
- [78]** Mei, Lei et al. "Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites with High Interfacial strength." *Polymers and Polymer Composites* 19 (2011), pp. 107 - 112.
- [79]** E. J. García, B. L. Wardle, y A. John Hart. Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 39, num.6, 2008, pp.1065-1070.
- [80]** Erkendirici, Ö. F., & Haque, B. Z. (2013). Investigation of penetration mechanics of PW Kevlar fiber reinforced HDPE composites. *International Journal of Damage Mechanics*, 22(3), pp. 304-322.
- [81]** Erkendirici, Ö. F. (2016). Investigation of the quasi-static penetration resistance behavior of carbon fiber reinforced laminate HDPE composites. *Composites Part B: Engineering*, 93, pp. 344-351.

- [82]** Zhiqi Shen, Stuart Bateman, Dong Yang Wu, Patrick McMahon, Mel Dell'Olio, Januar Gotama, The effects of carbon nanotubes on mechanical and thermal properties of woven glass fibre reinforced polyamide-6 nanocomposites, *Composites Science and Technology*, Volume 69, Issue 2, 2009, pp. 239-244.
- [83]** Ömer F. Erkendirici a, b, Bazle Z. (Gama) Haque (2012). Quasi-static penetration resistance behavior of glass fiber reinforced thermoplastic composites. *Composites Part B: Engineering*, 43, pp. 3391-3405.
- [84]** Diez-Pascual, Ana & Ashrafi, Behnam & Naffakh, Mohammed & Gonzalez-Dominguez, Jose & Johnston, Andrew & Simard, Benoit & Martinez, Teresa & Gomez-Fatou, Marian. (2011). Influence of carbon nanotubes on the thermal, electrical, and mechanical properties of poly (ether ketone)/glass fiber laminates. *Carbon*. 49.pp. 2817-2833.
- [85]** Saenz-Castillo, D., Martín, M. I., Calvo, S., Rodriguez-Lence, F., & Güemes, A. (2019). Effect of processing parameters and void content on mechanical properties and NDI of thermoplastic composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 121, 308-320. William D. Callister, David G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, 10th edition, Hoboken, NJ: Wiley, [2018]. pp. 478-479.
- [86]** "Standard Test Methods for Constituent Content of Composite Materials", no ASTM-D3171, 2022.
- [87]** Carlsson, Leif A., Donald F. Adams, and R. Byron Pipes. *Experimental characterization of advanced composite materials*. CRC press, 2014, pp. 68-71.
- [88]** "Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials" no. ASTM-D3039/3039M, 2014.
- [89]** "Standard Test Method for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastic and Electrical Insulating Materials by Four-Point Bending" no. ASTM-D6272-02, 2002.
- [90]** "Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method" no. ASTM-D5379/D5379M-19, 2019.

- [91]** Studenovská, Hana & Lapcik, Lubomir & Bursikova, Vilma & Zemek, Josef & Barros-Timmons, Ana. (2003). Surface properties of polyethylene after low-temperature plasma treatment. *Colloid and Polymer Science*. 281.pp. 1025-1033.
- [92]** LIANG, Ji-Zhao, et al. Tensile properties of graphene nano-platelets reinforced polypropylene composites. *Composites Part B: Engineering*, 2016, vol. 95, pp. 166-171.
- [93]** Liang, Ji-Zhao. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites. *Composites part B: engineering*, 2013, vol. 51, pp. 224-232.
- [94]** Bouza R, Marco C, Naffakh M, Barral L, Ellis G. Effect of particle size and a processing aid on the crystallization and melting behavior of iPP/red pine wood flour composites. *Compos Part A – Appl Sci Manuf* , 2011, 42:935–49.
- [95]** Saad ALG, Dimitry OIH. Studies of particle dispersion in plasticized poly(vinyl chloride)/montmorillonite nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2012, 123:1407–20.
- [96]** Lawrence T. Drzal, Yan Qin, Zhixiong Huang, Fuzhong Wang, "Size Effect of Graphene Nanoplatelets on The Morphology and Mechanical Behavior of Glass Fiber/Epoxy Composites," *Journal of Materials Science*, 2016, vol. 51, pp. 3337-3348.
- [97]** Shih, G. C., & Ebert, L. J. (1986). Flexural failure mechanisms and global stress plane for unidirectional composites subjected to four-point bending tests. *Composites*, 17(4), pp. 309-320.
- [98]** Rafiee, Mohammad A., et al. Enhanced mechanical properties of nanocomposites at low graphene content. *ACS nano*, 2009, vol. 3, no 12, pp. 3884-3890.
- [99]** L. Han, M.R. Piggott, Tension–compression and Iosipescu tests on laminates, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Volume 33, Issue 1, 2002, pp. 35-42.
- [100]** U.A. Khashaba, In-plane shear properties of cross-ply composite laminates with different off-axis angles, *Composite Structures*, Volume 65, Issue 2, 2004, pp. 167-177.